

SPRINGER TRACTS IN MODERN PHYSICS

Ergebnisse
der exakten Natur-
wissenschaften

Volume **54**

Editor: G. Höhler

Editorial Board: P. Falk-Vairant S. Flügge J. Hamilton
F. Hund H. Lehmann E. A. Niekisch W. Paul

Reprint:

Siegfried Hess

Depolarisierte Rayleigh-Streuung und
Strömungs-Doppelbrechung in Gasen

Habilitationsschrift der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026



Depolarisierte Rayleigh-Streuung und Strömungs-Doppelbrechung in Gasen

SIEGFRIED HESS

Inhaltsverzeichnis

Abstract	136
Einleitung	139
I. Vorbemerkungen	144
§ 1. Dielektrischer Tensor und gemittelter molekularer Polarisierbarkeitstensor	144
§ 2. Verteilungsfunktion	146
§ 3. Anisotroper Anteil des dielektrischen Tensors und Tensorpolarisation der Rotationsdrehimpulse	148
II. Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Streuung	149
§ 4. Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie und die Spektral-Funktion der Tensorpolarisation	149
§ 5. Transport-Relaxations-Gleichungen	151
§ 6. Linien-Verbreiterung	153
§ 7. Magnetische Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie.	158
III. Doppelbrechung verursacht durch Strömungs- und Schallfelder.	161
§ 8. Phänomenologische Beschreibung der durch ein Strömungs- oder Schallfeld verursachten Doppelbrechung	162
§ 9. Kopplung zwischen Reibungsdrucktensor und Tensorpolarisation	163
IV. Stoßklammern	166
§ 10. Waldmann-Snider-Stoßterm, Stoßklammern	166
§ 11. Relaxationskoeffizienten, effektive Wirkungsquerschnitte	170
Literatur	174

Abstract

The kinetic theory for the broadening and the "magnetizing splitting" of the depolarized Rayleigh line ("Rayleigh" refers to the line centered at the frequency of the incident light) and for the birefringence induced by a gradient of the flow-velocity or by sound waves is presented for (transparent) gases of linear molecules.

The depolarized component of the light scattered by a fluid is caused by fluctuations of the anisotropic part of the dielectric tensor (orientational fluctuations). The frequency spectrum of the scattered light is determined by the time-dependence of these fluctuations. Upon the

assumption that the regression of the spontaneous fluctuations is the same as that of the corresponding macroscopic deviations from the equilibrium state of the fluid (*Onsager*) the spectrum of the scattered light can be calculated within the framework of the kinetic theory for transport and relaxation phenomena.

A medium is birefringent if the anisotropic part of the (time-averaged) dielectric tensor is nonzero. In fluids this occurs only if the optically anisotropic molecules are aligned by "external" fields. Whereas the birefringence caused by static electric or magnetic fields (*Kerr*; *Cotton-Mouton*) essentially probes equilibrium properties of a fluid, the birefringence induced by flow-velocity or sound fields (*Maxwell*; *Lucas*) contains information on nonequilibrium properties.

To develop a microscopic theory of these phenomena the connection of the dielectric tensor with the optical anisotropy of the molecules and their alignment has to be considered first. The optical properties of a molecule can be characterized by the electric polarizability tensor. For gases there exists a linear relation between the dielectric tensor and the averaged polarizability tensor (the weight function is the one-particle distribution operator of the gas). For linear molecules the polarizability is different for electric fields parallel and perpendicular to the molecular axis. Hence an alignment of the axis of the molecules would lead to an optical anisotropy of the gas. Due to the practically free rotation of a molecule in a gas (under a pressure of less than 100 atm), however, it is not possible to align the molecular axis itself. Yet, an alignment of the molecular rotational angular momentum (which is perpendicular to the molecular axis) is possible. In particular, the part of the dielectric tensor associated with the depolarized Rayleigh scattering and the birefringence is proportional to the tensor-polarization (quadrupolarization) of the rotational angular momentum.

Thus, in order to calculate the spectrum of the depolarized Rayleigh line for gases of linear molecules the time-dependence of the tensor-polarization has to be studied (as an initial-value problem). For a treatment of the birefringence induced by flow-velocity or sound fields the "collisional coupling" between the friction pressure tensor and the tensor-polarization has to be investigated. Both problems can be treated by the kinetic theory with the aim to establish a connection of the macroscopic properties of the gas with the properties of single molecules and with the binary scattering amplitude characterizing the molecular collision process which, in turn, is linked with the molecular interaction potential.

This research has been stimulated firstly by the development of the laser technology and of the high resolution Raman spectroscopy, specifically by the first measurement of the width of the depolarized Rayleigh line of the light scattered from gases which has been performed by *Cooper*,

May, Hara and Knaap in 1968; and secondly by the establishment of the kinetic equation for the one-particle distribution operator of polyatomic gases (Waldmann-Snider equation), together with procedures for its solution which have previously been used for the theoretical treatment of various nonequilibrium phenomena typical for gases consisting of particles with internal rotational degrees of freedom (e.g. the influence of electric and magnetic fields on the transport properties — Senftleben-Beenakker effects; magnetic relaxation).

This article proceeds as follows. In part I, firstly the connection between the dielectric tensor and the molecular polarizability tensor averaged over the one-particle distribution function is given (§ 1). After some remarks on the quantum mechanical description of the internal rotational motion of linear molecules some general properties of the distribution operator are discussed (§ 2). Then the anisotropic part of the dielectric tensor is considered in more detail and its connection with the tensor-polarization for the rotational angular momentum is stated (§ 3).

Part II is devoted to the calculation of the frequency spectrum of the depolarized Rayleigh line. Firstly, the connection between this spectrum and the spectral function for the tensor-polarization is given (§ 4). Then, transport-relaxation equations for the tensor-polarization and the “flux of the tensor-polarization” are derived from the Waldmann-Snider equation by application of the moment method (§ 5). The spectrum is calculated from these equations and the line width is expressed in terms of “relaxation coefficients” or “collision brackets” obtained from the Waldmann-Snider collision term (§ 6). The resulting line width consists of two contributions, viz. the “collisional broadening” (pressure broadening) which dominates at high pressures and the “diffusional broadening” which shows up at lower pressures where the mean free path of the molecules is no longer very short compared with the wave length of the light. The Doppler broadening which determines the line width at very low pressures where the mean free path is very long compared with the wave length of the light is also treated for completeness. Next, the effect of the precessional motion of the rotational angular momentum of a molecule in the presence of an applied magnetic field on the spectrum of the depolarized Rayleigh light is investigated (§ 7). In general, the line is split into 5 components whose relative intensities depend on the orientation of the magnetic field with respect to the polarizations of the incident and of the detected scattered light. This magnetic splitting could be used for an experimental determination of the molecular gyromagnetic ratio.

Part III deals with the birefringence induced by a flow-velocity or by a sound field. After a discussion of the phenomenological description of these phenomena (§ 8) the relevant “constitutive law” is derived from transport-relaxation equations where the coupling between the friction

pressure tensor and the tensor-polarization has been taken into account (§ 9). The phenomenological coefficient characterizing the birefringence is expressed in terms of molecular quantities and collision brackets. Furthermore, the interrelation between the influence of a magnetic field on the viscosity (Senftleben-Beenakker effect) and the flow-birefringence is discussed.

Finally, in part IV, some general properties of the relaxation coefficients and collision brackets are studied (§ 10), and the collision brackets occurring in parts II, III are considered in more detail (§ 11). In particular, the relaxation coefficients characterizing the collisional broadening of the depolarized Rayleigh line and the flow-birefringence are given by collision brackets containing "reorientation" and "orientation" cross sections which are solely determined by the nonspherical part of the binary scattering amplitude operator. Hence measurements of the collisional broadening of the depolarized Rayleigh line and of the birefringence induced by flow-velocity or sound fields yield information on inelastic molecular collision processes and on the nonspherical molecular interaction.

Einleitung

Aus Messungen optischer Eigenschaften transparenter Gase, wie Brechungsindex, Doppelbrechung, Intensität und Frequenzspektrum des Streulichtes können wichtige Hinweise auf die Eigenschaften einzelner Moleküle und die zwischenmolekulare Wechselwirkung gewonnen werden. Durch die Entwicklung der Laser-Technik während der letzten Jahre sind vor allem Lichtstreu-Experimente mit größerer Genauigkeit durchführbar bzw. überhaupt erst ermöglicht worden. Es ist andererseits auch wünschenswert, die makroskopischen Phänomene ausgehend von den als bekannt angenommenen Eigenschaften der Moleküle theoretisch zu interpretieren oder vorherzusagen. Der Zusammenhang zwischen den makroskopisch meßbaren Größen (z. B. die Linienbreite des Streulichtes, Stärke der Doppelbrechung) und den molekularen Eigenschaften kann mit Hilfe der kinetischen Theorie hergestellt werden. Dieses Problem soll hier für das Spektrum des depolarisierten Rayleigh-Streulichtes („Rayleigh“ weist auf die bei der Frequenz des einfallenden Lichtes liegende Linie hin) und die von einem Strömungs- oder einem Schallfeld hervorgerufene Doppelbrechung behandelt werden.

Die Breite der depolarisierten Rayleigh-Linie wird durch die raumzeitlichen Schwankungen der Orientierung optisch anisotroper Moleküle hervorgerufen, welche — bei nicht zu niedrigen Drücken — durch die Stöße der Moleküle untereinander verursacht werden. Die Linienbreite

enthält also eine Information über „Reorientierungs-Stoßvorgänge“, die durch „Reorientierungs-Wirkungsquerschnitte“ charakterisiert werden können. Eine Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie bei Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes sollte Auskunft über das gyromagnetische Verhältnis eines Moleküls geben. Die Strömungsdoppelbrechung und die „akustische“ Doppelbrechung werden durch die Ausrichtung optisch anisotroper Moleküle in einem Strömungs- bzw. Schallfeld verursacht. Die Größe der Doppelbrechung enthält Information über die Häufigkeit der die Moleküle (bezüglich der von den Strömungs- oder Schallfeldern vorgegebenen Richtungen) orientierende Stöße verglichen mit den Reorientierungsstößen. „Orientierungs-“ und „Reorientierungs-Wirkungsquerschnitte“, die im Molekular-Strahl-Streuexperiment bisher kaum meßbar sind, hängen mit dem nichtsphärischen Anteil der zwischenmolekularen Wechselwirkung zusammen.

Bevor die quantitative Formulierung der hier angedeuteten Beziehungen vorgenommen werden soll, sind einige allgemeine Bemerkungen über den Zusammenhang von Lichtstreuung und Doppelbrechung mit dem die optischen Eigenschaften eines Mediums charakterisierenden dielektrischen Tensor angebracht.

Dielektrischer Tensor, depolarisierte Rayleigh-Streuung und Strömungs-Doppelbrechung

Der dielektrische Tensor ϵ kann in einen „isotropen“ oder „skalaren“ Anteil ϵ und in einen „anisotropen“ (symmetrisch, spurlosen) Anteil $\bar{\epsilon}$ zerlegt werden. Wenn die Moleküle in einer Flüssigkeit oder in einem Gas nicht ausgerichtet sind, so ist das Medium optisch isotrop (d. h. im Zeitmittel ist $\bar{\epsilon} = 0$) auch wenn die Moleküle selbst optisch anisotrop sind.

In den örtlichen Schwankungen von ϵ , welche die Licht-Streuung verursachen (v. Smoluchowski, 1908; Einstein, 1910), macht sich die optische Anisotropie der Moleküle jedoch bemerkbar. Die „depolarisierte“ Komponente des Streulichts* wird nämlich nur durch räumliche Schwankungen von $\bar{\epsilon}$ um seinen Gleichgewichtswert 0 (Anisotropie-Fluktuationen), aber nicht von Schwankungen von ϵ (skalare Fluktuationen) hervorgerufen (Born, 1917, 1918). Das Spektrum des depolarisierten Streulichtes ist mit dem zeitlichen Verhalten der Schwankungen von $\bar{\epsilon}$ verknüpft. Insbesondere bestimmen (bei einfallendem monochromatischem Licht) die charakteristischen Abklingzeiten und Eigenfrequenzen der Fluktuationen die Linienbreiten und Linienverschiebun-

* Schematische Anordnungen zur Messung des depolarisierten Streulichtes sind auf S. 143 angegeben.

gen (Landau, Lifschitz, 1960; Fabelinskii, 1968). Nimmt man an, daß die spontanen Fluktuationen in der gleichen Weise abklingen wie die entsprechenden makroskopischen Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht (Onsager, 1938), so kann man das Spektrum des Streulichtes mit Hilfe der Methoden der Nicht-Gleichgewichts-Thermodynamik oder der kinetischen Theorie berechnen.

Die Doppelbrechung ist ebenfalls eng mit dem anisotropen Anteil $\bar{\epsilon}$ des dielektrischen Tensors verknüpft; sie tritt auf wenn $\bar{\epsilon}$ (im Zeitmittel) von Null verschieden ist. Bei Gasen und Flüssigkeiten ist dies nur der Fall, wenn die optisch anisotropen Moleküle durch eine äußere Einwirkung ausgerichtet werden. Während die von statischen elektrischen und magnetischen Feldern (Kerr, 1875; Cotton-Mouton, 1907, 1911) verursachte Doppelbrechung durch „Gleichgewichtseigenschaften“ des Mediums bestimmt ist, gibt die Untersuchung der von Strömungs- und Schallfeldern hervorgerufenen Doppelbrechung (Maxwell, 1873, 1874; Lucas, 1938) Aufschluß über Nicht-Gleichgewichtseigenschaften.

Anisotroper dielektrischer Tensor und Tensorpolarisation

Um eine mikroskopische Theorie der oben genannten Phänomene zu entwickeln, muß zunächst der Zusammenhang von ϵ mit der optischen Anisotropie der Moleküle und deren Ausrichtung bekannt sein.

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls werden durch den elektrischen Polarisierbarkeitstensor α charakterisiert. Bei Gasen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen ϵ und dem (mit der Einteilchen-Verteilungsfunktion) gemittelten Polarisierbarkeitstensor. Die Anisotropie von α beruht für lineare Moleküle, auf deren Betrachtung wir uns hier beschränken wollen, auf der Verschiedenheit der molekularen Polarisierbarkeiten $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ für elektrische Felder parallel und senkrecht zur Molekülachse. Eine Ausrichtung der Molekülachsen würde also zu einer optischen Anisotropie des Gases führen ($\bar{\epsilon} \neq 0$). Wegen der praktisch freien Rotation der Moleküle in einem Gas (unter einem Druck von nicht mehr als 100 atm bei Zimmertemperatur), ist es jedoch nicht möglich, die Molekülachsen selbst auszurichten. Wohl aber ist prinzipiell eine Ausrichtung (alignment) der Rotationsdrehimpulse möglich. Insbesondere ist der mit der depolarisierten Rayleigh-Streuung und der Doppelbrechung verknüpfte Anteil des dielektrischen Tensor proportional zur Tensorpolarisation (Quadrupolarisation) der molekularen Rotationsdrehimpulse (Hess, 1969 c).

Für Gase aus linearen Molekülen ist also zur Berechnung des Spektrums der depolarisierten Rayleigh-Linie das zeitliche Verhalten der zu einer Anfangszeit vorgegebenen Tensorpolarisation zu untersuchen. Zur

Beschreibung der durch Strömungs- oder Schallfelder hervorgerufenen Doppelbrechung ist die Kopplung zwischen dem Reibungsdrucktensor und der Tensorpolarisation zu untersuchen. Beide Probleme können im Rahmen der kinetischen Theorie behandelt werden, deren Ziel es ist den Zusammenhang herzustellen zwischen den makroskopischen Eigenschaften des Gases und den Eigenschaften einzelner Moleküle, sowie der die Zweierstöße charakterisierenden Streuamplitude, welche wiederum mit dem molekularen Wechselwirkungspotential verknüpft ist.

Zur kinetischen Theorie molekularer Gase

Die Grundlage der kinetischen Theorie von Nicht-Gleichgewichtsvorgängen bildet eine „kinetische Gleichung“; d. h. eine Bewegungsgleichung für die Einteilchen-Verteilungsfunktion bzw. den Einteilchen-Verteilungsoperator. Die kinetische Gleichung für einatomige Gase ist die „Boltzmann-Gleichung“ (Boltzmann, 1872); für mehratomige Gase ist es die „Waldmann-Snider-Gleichung“ (Waldmann, 1957, 1958; Snider, 1960; siehe auch Waldmann, 1964; Hess, 1967), welche die „WCU-Gleichung“ (Wang Chang, Uhlenbeck, 1951; Wang Chang, Uhlenbeck, de Boer, 1964) und die Boltzmann-Gleichung als Grenzfall enthält. Die Boltzmann-Gleichung ist – neben der Behandlung von Transportphänomenen – auch zur Berechnung des Spektrums des durch Dichteschwankungen in einatomigen Gasen verursachten Streulichtes benützt worden (Gross, 1967).

Eine Lösungsmethode der Waldmann-Snider-Gleichung, welche als Verallgemeinerung des Chapman-Enskog-Verfahrens zur Lösung der Boltzmann-Gleichung (Enskog, 1917; Chapman, 1916, 1917; Chapman, Cowling 1939) angesehen werden kann, wurde von McCourt u. Snider (1964, 1965) gegeben. Die Anwendung des Momentenverfahrens (Maxwell 1866, Grad 1949, 1958) zur Lösung der Waldmann-Snider-Gleichung wurde von Waldmann u. Mitarb. entwickelt (Waldmann, 1960; Hess, 1964; Hess, Waldmann, 1966; Raum, 1968; Raum, Köhler, 1970). Letzteres Verfahren wird auch in dieser Arbeit verwendet.

Die Waldmann-Snider-Gleichung wurde bisher ausgiebig benützt zur Behandlung des Einflusses magnetischer und elektrischer Felder auf die Transporteigenschaften (Diffusion, Wärmeleitung, Viskosität) von Gasen bestehend aus Teilchen mit inneren Freiheitsgraden*: Senftleben-Beenakker-Effekt (Senftleben, 1930; Beenakker et al., 1962), sowie des

* Waldmann, Kupatt, 1963; Hess, 1964; Raum, 1964, 1968; Hess, Waldmann, 1966, 1968, 1970; McCourt, 1966; McCourt, Snider, 1967 a, b; Kagan, Maksimov, 1967; Levi, McCourt, 1968 a, b; Levi et al., 1968; Tip et al., 1968; Hess, 1968 c; Hess, McCourt, 1969; McCourt, Moraal, 1969, 1970; zusammenfassende Arbeiten: Waldmann, 1968; Beenakker, 1968; Beenakker, McCourt, 1970.

thermomagnetischen Dreh-Effektes (Scott et al., 1967; Waldmann, 1967; Levi, Beenakker, 1967; Levi et al., 1969) und der durch einen Wärmestrom in einem polaren Gas hervorgerufenen elektrischen Polarisation (Waldmann, Hess, 1969). Ferner wurden magnetische Resonanz und Relaxation (Hess, 1964, 1967; Chen, Snider 1967, 1968, 1969; Hess, McCourt, 1970), sowie Spin-Diffusion (Hess, 1968a, 1969a) mit Hilfe dieser kinetischen Gleichung behandelt.

Da auch die Verbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie und die durch Strömungs- oder Schallfelder induzierte Doppelbrechung ausgehend von der Waldmann-Snider-Gleichung behandelt werden können, ist es möglich, Zusammenhänge zwischen diesen Phänomenen und dem Senftleben-Beenakker-Effekt der Viscosität, sowie mit der Kernspin-Relaxation aufzuzeigen.

Zur Literatur über depolarisierte Rayleigh-Streuung und Strömungs-Doppelbrechung in Gasen

Messungen des Spektrums des depolarisierten Rayleigh-Streulichtes sind erstmals 1968 von Cooper et al. für die Gase H_2 , N_2 , CO_2 veröffentlicht worden. Weitere Messungen sind in Toronto und in Leiden im Gange. Einige qualitative theoretische Bemerkungen zur Stoß-Verbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie sind von Gordon (1966)

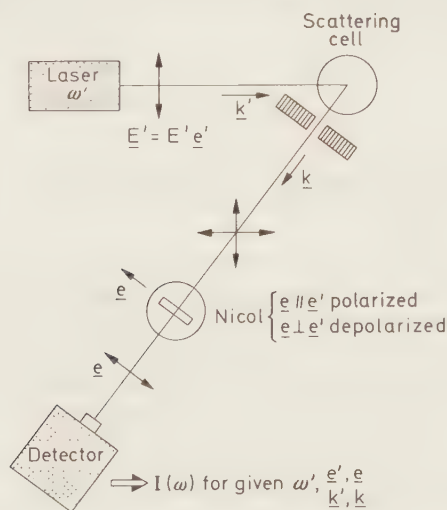


Fig. 1. Schematische Anordnung zur Messung des „polarisierten“ und „depolarisierten“ Streulichtes. Das depolarisierte Streulicht kann auch ohne Analysator gemessen werden, wenn $\underline{k} \parallel \underline{e}'$ gewählt wird

gemacht worden. Die Behandlung der Stoß-Verbreiterung und der bisher noch nicht gemessenen* „Diffusions-Verbreiterung“ wurde im Rahmen der kinetischen Theorie von Hess (1969e, 1970) durchgeführt. Ebenso ist der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Streuung kürzlich theoretisch untersucht worden (Hess, 1969b); erste Messungen dieses Effektes sind in Leiden im Gange.

Die Strömungsdoppelbrechung in Gasen ist von Waldmann bereits 1957 als Anwendungsbeispiel für die erstmals von ihm abgeleitete kinetische Gleichung genannt worden. Die erste Veröffentlichung über die kinetische Theorie der Strömungsdoppelbrechung, in der auch der enge Zusammenhang mit dem Senftleben-Beenakker-Effekt der Viskosität betont wurde, ist jedoch erst 12 Jahre später erschienen (Hess, 1969d). Experimentelle Ergebnisse über die von Strömungs- oder Schallfeldern verursachte Doppelbrechung in Gasen liegen bisher nicht vor.

I. Vorbemerkungen

In diesem Abschnitt soll zunächst der Zusammenhang zwischen dem dielektrischen Tensor und dem gemittelten molekularen Polarisierbarkeitstensor für Gase angegeben werden. Speziell für ein Gas aus linearen Molekülen werden sodann einige Eigenschaften des zur Mittelung benötigten Einteilchen-Verteilungsoperators diskutiert. Schließlich wird gezeigt, daß für lineare Moleküle der anisotrope Anteil des dielektrischen Tensors mit der Tensorpolarisation der Rotationsdrehimpulse verknüpft ist.

§ 1. Dielektrischer Tensor und gemittelter molekularer Polarisierbarkeitstensor

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls – in wohldefinierter Orientierung gedacht – können durch den elektrischen Polarisierbarkeitstensor α charakterisiert werden. Da in einem Gas das auf ein Molekül wirkende elektrische Feld nur wenig durch die umgebenden Moleküle beeinflußt wird, ist die induzierte elektrische Polarisation P eines Gases mit der Teilchen-Dichte n gegeben durch**

$$P = n \langle \alpha \rangle \cdot E, \quad (1.1)$$

* Siehe Anmerkung auf S. 174.

** Vektoren sind fett (kursiv), Tensoren 2. Stufe fett (steil) und Tensoren 3. Stufe in Fraktur oder mit 3 darübergesetzten Pfeilen gedruckt. Wenn nötig, wird auch die Komponenten-Schreibweise benützt, wobei die Komponenten bezüglich eines Cartesischen Koordinatensystems durch griechische Indizes gekennzeichnet werden.

wobei $\mathbf{E}$ das elektrische Feld im Vakuum ist. Die Klammer $\langle \dots \rangle$ weist auf eine Mittelung hin über eine Einteilchen-Verteilungsfunktion, welche auch die Häufigkeit der verschiedenen Orientierungen angibt. Wegen $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{E}$ führt (1.1) auf die bekannte Beziehung

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \delta + 4\pi n \langle \boldsymbol{\alpha} \rangle. \quad (1.2)$$

Es ist zu beachten, daß (1.2) für Gase bei Zimmertemperatur nur im Druckbereich von etwa 1 Torr bis 100 atm gilt. Für zu kleine Drucke wird nämlich der mittlere Teilchenabstand vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichtes und der Begriff des makroskopischen dielektrischen Tensors verliert seinen Sinn; für zu hohe Drucke ist $\mathbf{P}$, im Gegensatz zu (1.1), nichtlinear in $\boldsymbol{\alpha}$.

Speziell für den anisotropen irreduziblen Anteil $\bar{\boldsymbol{\alpha}}$ des dielektrischen Tensors folgt aus (1.2)*:

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = 4\pi n \langle \bar{\boldsymbol{\alpha}} \rangle. \quad (1.3)$$

Der anisotrope Anteil $\bar{\boldsymbol{\alpha}}$ des molekularen Polarisierbarkeitstensors verschwindet für Teilchen mit sphärischer Symmetrie (Edelgasatome; regulär tetrahedrische oder octahedrische Moleküle wie z. B. CH_4 und SF_6). Für lineare Moleküle (symmetrische Kreisel-Moleküle) hängt die Polarisierbarkeit vom Winkel zwischen dem elektrischen Feld und der Molekülachse (Figurenachse) ab, deren Richtung durch Angabe des Einheitsvektors $\mathbf{u}$ festgelegt werden soll. Werden die Polarisierbarkeiten für ein elektrisches Feld parallel oder senkrecht zu $\mathbf{u}$ mit $\alpha_{\parallel}$ und $\alpha_{\perp}$ bezeichnet, so ist

$$\boldsymbol{\alpha} = \alpha_{\parallel} \mathbf{u} \mathbf{u} + \alpha_{\perp} (\delta - \mathbf{u} \mathbf{u}). \quad (1.4)$$

Hieraus ergibt sich (wegen $\bar{\delta} = 0$)

$$\bar{\boldsymbol{\alpha}} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \overline{\mathbf{u} \mathbf{u}}. \quad (1.5)$$

Da $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ i. a. in guter Näherung konstant ist, erhält man gemäß (1.3) und (1.5)

$$\bar{\boldsymbol{\varepsilon}} = 4\pi n (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \langle \overline{\mathbf{u} \mathbf{u}} \rangle. \quad (1.6)$$

Wie zu erwarten, verschwindet der anisotrope Anteil des dielektrischen Tensors wenn $\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp}$ gilt.

* Der anisotrope oder symmetrisch irreduzible Anteil $\bar{\mathbf{A}}$ eines beliebigen Tensors 2. Stufe $\mathbf{A}$, ist – in Cartesischer Komponenten-Schreibweise – definiert durch

$$\overline{A_{\mu\nu}} = \frac{1}{2} (A_{\mu\nu} + A_{\nu\mu}) - \frac{1}{3} A_{\varrho\varrho} \delta_{\mu\nu}.$$

Der Tensor $\bar{\mathbf{A}}$ ist also symmetrisch und die Spur über die Cartesischen Indizes verschwindet:

$$\overline{A_{\mu\nu}} = \overline{A_{\nu\mu}}; \quad \overline{A_{\varrho\varrho}} = 0.$$

Über doppelt vorkommende Cartesische Indizes ist stets zu summieren; d. h., z. B. für das Skalarprodukt zweier Vektoren $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ ist $a_{\mu} b_{\mu} \equiv \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$.

§ 2. Verteilungsfunktion

In diesem Abschnitt soll unter Beschränkung auf den Fall linearer Moleküle die Bedeutung der mit Hilfe einer Einteilchen-Verteilungsfunktion gebildeten Mittelwerte $\langle \dots \rangle$ erläutert werden. Zunächst sind jedoch einige vorbereitende Bemerkungen nötig.

Die Translationsbewegung der Gasmoleküle kann klassisch behandelt werden; d. h. Ort und Impuls eines Teilchens werden durch die klassischen Variablen $\mathbf{x}$ und $\mathbf{p}$ festgelegt. Die Rotationsbewegung des Moleküls wird quantenmechanisch behandelt, d. h. durch den Rotationsdrehimpulsoperator $\mathbf{J}$ (in Einheiten von $\hbar$) charakterisiert. Die Cartesischen Komponenten von $\mathbf{J}$ genügen den Vertauschungsrelationen

$$J_\mu J_\nu - J_\nu J_\mu = i \varepsilon_{\mu\nu\lambda} J_\lambda, \quad (2.1)$$

wobei $\varepsilon_{\mu\nu\lambda}$ der isotrope Tensor 3. Stufe ist mit der Normierung $\varepsilon_{123} = 1$. Für ein lineares Molekül ist $\mathbf{J}$ senkrecht zur Molekülachse, d. h. es gilt

$$\mathbf{J} \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.2)$$

Die normierte innere Wellenfunktion eines Moleküls im j -ten Rotationszustand werde mit $|jm\rangle$ bezeichnet, wobei m die magnetische Quantenzahl bezüglich einer beliebigen Quantisierungsachse ist. Der im folgenden benötigte Projektionsoperator

$$P_j = \sum_m |jm\rangle \langle jm| \quad (2.3)$$

ist unabhängig von der Wahl der Quantisierungsachse und er hat die Eigenschaften:

$$P_j J^2 = J^2 P_j = j(j+1) P_j, \quad (2.4)$$

$$\text{tr } P_j = 2j+1. \quad (2.5)$$

In (2.5) bezeichnet „tr“ die Spur über die magnetischen Quantenzahlen. Ferner gilt die Vollständigkeitsrelation

$$\sum_j P_j = 1. \quad (2.6)$$

Für irgendeinen Operator Φ mit den Matrixelementen $\langle jm | \Phi | j'm' \rangle = \Phi_{mm'}^{jj'}$, kann ein (jj') -Operator definiert werden gemäß

$$\Phi^{jj'} = P_j \Phi P_{j'} = \sum_m \sum_{m'} |jm\rangle \Phi_{mm'}^{jj'} \langle j'm'|. \quad (2.7)$$

Der Teil eines Operators welcher diagonal ist bezüglich der Rotationsquantenzahl j kann als Polynom in den Cartesischen Komponenten des Operators $\mathbf{J}$ geschrieben werden:

$$\sum_j \Phi^{jj} = \sum_j P_j \Phi P_j \equiv \Phi(\mathbf{J}). \quad (2.8)$$

Nach diesen Zwischenbemerkungen können wir uns nun der Diskussion der Einteilchen-Verteilungsfunktion zuwenden, welche den Nicht-Gleichgewichtszustand des Gases charakterisiert. Die „Verteilungs-Funktion“ f , eigentlich ein Verteilungs-Operator, hat Matrixelemente, die vom Ort und Impuls eines Moleküls, sowie von der Zeit t abhängen. Spaltet man den Operator f auf in einen Anteil, welcher diagonal ist bezüglich j und in nichtdiagonale Anteile gemäß

$$f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}) = f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) + \sum_{j \neq j'} \sum f^{jj'}(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (2.9)$$

so kann der lokale Mittelwert $\langle \Phi \rangle$ des Operators $\Phi(\mathbf{p})$ geschrieben werden als

$$\langle \Phi \rangle = \langle \Phi(\mathbf{p}, \mathbf{J}) \rangle + \sum_{j \neq j'} \sum \langle \Phi^{jj'}(\mathbf{p}) \rangle. \quad (2.10)$$

Dabei ist

$$\langle \Phi(\mathbf{p}, \mathbf{J}) \rangle = \frac{1}{n} \text{Tr} \int d^3 p \Phi(\mathbf{p}, \mathbf{J}) f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J}), \quad (2.11)$$

$$\langle \Phi^{jj'}(\mathbf{p}) \rangle = \frac{1}{n} \text{tr} \int d^3 p \Phi^{jj'}(\mathbf{p}) f^{j'j}(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad (2.12)$$

und

$$n = \text{Tr} \int d^3 p f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) \quad (2.13)$$

ist die Teilchendichte. Hier bedeutet „Tr“ die Spur über magnetische Quantenzahlen und Summation über j .

Es werden auch Mittelungen über eine Gleichgewichtsverteilungsfunktion f_0 benötigt werden, die mit $\langle \dots \rangle_0$ bezeichnet werden sollen. Die Gleichgewichtsverteilung ist diagonal bezüglich der Rotationsquantenzahl und gegeben durch

$$f_0 = n_0 (2\pi m k_B T_0)^{-\frac{1}{2}} Q_0^{-1} \exp \left\{ -\frac{p^2}{2m k_B T_0} - \frac{E(J^2)}{k_B T_0} \right\}, \quad (2.14)$$

wobei n_0 und T_0 die Gleichgewichts-Teilchendichte und -Temperatur sind; k_B ist die Boltzmannsche Konstante, m ist die Masse eines Moleküls und

$$E(J^2) = \frac{\hbar^2}{2\theta} J^2 \quad (2.15)$$

ist die Rotationsenergie eines linearen Moleküls mit dem Trägheitsmoment θ . Die Zustandssumme Q_0 ist gegeben durch

$$Q_0 = \text{Tr} \exp \left\{ -\frac{E(J^2)}{k_B T_0} \right\} = \sum_j (2j+1) \exp \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\theta k_B T_0} j(j+1) \right\}. \quad (2.16)$$

§ 3. Anisotroper Anteil des dielektrischen Tensors und Tensorpolarisation der Rotationsdrehimpulse

Nach den vorausgegangenen Zwischenbemerkungen können wir uns nun wieder dem durch (1.6) gegebenen anisotropen Anteil des dielektrischen Tensors zuwenden, wobei wir uns auf lineare Moleküle beschränken. Der in (1.5) und (1.6) vorkommende Operator $\overline{uu}$ enthält einen Anteil, $\overline{uu}(\mathbf{J})$, welcher diagonal ist bezüglich der Rotationsquantenzahl und ferner Nicht-Diagonalanteile, für die $j - j' = \pm 2$ ist. Gemäß (2.10) kann man also schreiben

$$\langle \overline{uu} \rangle = \langle \overline{uu}(\mathbf{J}) \rangle + \sum_{j=0}^{\infty} \{ \langle (\overline{uu})^{j,j+2} \rangle + \langle (\overline{uu})^{j+2,j} \rangle \}. \quad (3.1)$$

Für ein Ensemble wechselwirkungsfreier Moleküle (stark verdünntes Gas) ist $\langle \overline{uu}(\mathbf{J}) \rangle$ zeitlich konstant und die Nicht-Diagonal-Terme in (3.1) sind zeitlich schnell veränderliche Größen, welche für die Rotations-Raman-Streuung verantwortlich sind. Im folgenden werden wir uns nur mit dem ersten Term der rechten Seite von (3.1) beschäftigen, da nur dieser für die depolarisierte Rayleigh-Streuung und die Doppelbrechung von Belang ist.

Zunächst sei bemerkt, daß $\overline{uu}(\mathbf{J})$ proportional ist zu $\overline{\mathbf{J}\mathbf{J}}$, d. h. es ist

$$\overline{uu}(\mathbf{J}) = c \overline{\mathbf{J}\mathbf{J}}. \quad (3.2)$$

Den Skalar c bestimmt man, indem man (3.2) mit $\overline{\mathbf{J}\mathbf{J}}$ multipliziert, verjüngt und die Beziehungen $\mathbf{J} \cdot \mathbf{u} = 0$,

$$\overline{\mathbf{J}\mathbf{J}} : \overline{\mathbf{J}\mathbf{J}} = \frac{2}{3} J^2 (J^2 - \frac{3}{4}) \quad (3.3)$$

benützt. Somit ergibt sich

$$\overline{uu}(\mathbf{J}) = -\frac{1}{2} (J^2 - \frac{3}{4})^{-1} \overline{\mathbf{J}\mathbf{J}}. \quad (3.4)$$

Für spätere Anwendungen erweist es sich als nützlich den Tensor 2. Stufe

$$\Phi = \left[\frac{15}{2} \left\langle \frac{J^2}{J^2 - \frac{3}{4}} \right\rangle_0 \right]^{-\frac{1}{2}} (J^2 - \frac{3}{4})^{-1} \overline{\mathbf{J}\mathbf{J}} \quad (3.5)$$

anstatt $\overline{uu}(\mathbf{J})$ zu benutzen. Der Normierungsfaktor in (3.5) wurde so gewählt, daß

$$\langle \Phi \Phi \rangle_0 = \Delta \quad (3.6)$$

gilt, wobei der isotrope Tensor 4. Stufe Δ , in Komponentenschreibweise, definiert ist durch

$$\Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'} = \frac{1}{2} (\delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'}) - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'}. \quad (3.7)$$

Der Mittelwert von Φ , genannt „Tensorpolarisation“ (2. Stufe), wird mit $\mathbf{a}$ bezeichnet

$$\mathbf{a} = \langle \Phi \rangle. \quad (3.8)$$

Somit erhält man also, gemäß (1.6), (3.1, 4, 5, 8)

$$\bar{\epsilon} = -2\pi n(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \left| \frac{2}{15} \left\langle \frac{J^2}{J^2 - \frac{3}{4}} \right\rangle_0 \right|^{\frac{1}{2}} \mathbf{a} + \dots \quad (3.9)$$

d. h. der für die depolarisierte Rayleigh-Streuung und die Doppelbrechung bedeutsame Anteil von $\bar{\epsilon}$ ist proportional zur Tensorpolarisation $\mathbf{a}$. Die in (3.9) vorkommende Größe $\left\langle \frac{J^2}{J^2 - \frac{3}{4}} \right\rangle_0$ kann für Gase, bei denen sich die Moleküle überwiegend in Rotationszuständen mit $j > 2$ befinden, durch 1 ersetzt werden. Die Punkte in (3.9) stehen für Terme, die für die Behandlung der Rotations-Raman-Streuung berücksichtigt werden müssen.

II. Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Streuung

In diesem Abschnitt soll zunächst der Zusammenhang zwischen dem Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie und der Spektralfunktion der Tensorpolarisation angegeben werden. Sodann werden Transport-Relaxationsgleichungen für die Tensorpolarisation und ihren „Strom“ aus der Waldmann-Snider-Gleichung abgeleitet. Diese Gleichungen gestatten die Behandlung der Stoß- und Diffusionsverbreiterung. Schließlich wird der Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die depolarisierte Rayleigh-Streuung untersucht.

§ 4. Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie und die Spektralfunktion der Tensorpolarisation

Die Berechnung des Frequenz-Spektrums des durch stationäre Fluktuationen verursachten Streulichtes kann auf die Lösung eines Anfangswertproblems reduziert werden. Das Spektrum wird nämlich durch die Fourier-Transformierte (bezüglich der Ortsvariablen und der Zeit) einer „Korrelationsfunktion“ bestimmt, welche angibt, wie eine zur Zeit $t = 0$ vorgegebene Abweichung $\epsilon(t, \mathbf{x}) - \epsilon_{\text{eq}}$ des dielektrischen Tensors von seinem Gleichgewichtswert ϵ_{eq} für $t > 0$ sich im Ortsraum ausbreitet und mit der Zeit abklingt. Dabei ist für ein Gas $\epsilon(0, \mathbf{x}) - \epsilon_{\text{eq}} \propto \delta(\mathbf{x})$ anzusetzen.

Für das durch Dichteschwankungen verursachte Streulicht sind diese Zusammenhänge wohl bekannt (siehe z. B. Komarov, Fisher, 1963; Pecora, 1964; McIntyre, Sengers, 1968) und analog zu der von van Hove (1954) behandelten Streuung von Neutronen.

Das depolarisierte Rayleigh-Spektrum wird durch die Spektralfunktion der Tensorpolarisation $\mathbf{a}$ bestimmt (Hess, 1969c). Um diesen Zusammenhang quantitativ zu formulieren, sei zunächst die „Korrelationsfunktion“ $\mathbb{A}$ durch die Beziehung

$$\hat{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = \mathbb{A}(t, \mathbf{k}) : \hat{\mathbf{a}}(0); \quad t > 0 \quad (4.1)$$

definiert. Dabei ist

$$\hat{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = \int \mathbf{e}^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) d^3x \quad (4.2)$$

die räumliche Fourier-Transformierte von $\mathbf{a}(t, \mathbf{x})$ und $\hat{\mathbf{a}}(0, \mathbf{k}) \equiv \hat{\mathbf{a}}(0)$ soll unabhängig von $\mathbf{k}$ sein (d. h. $\mathbf{a}(0, \mathbf{x}) \propto \delta(\mathbf{x})$). Im allgemeinen ist die Größe $\mathbb{A}$, welche zwei Tensoren 2. Stufe miteinander verknüpft, ein Tensor 4. Stufe, der die gleichen Symmetrie-Eigenschaften besitzt wie der Viscositätstensor. Der zugehörige „Spektraltensor“ ist definiert durch

$$\mathbb{S}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty \mathbf{e}^{i\omega t} \mathbb{A}(t, \mathbf{k}) dt. \quad (4.3)$$

Seien nun ω' , $\mathbf{k}'$, $\mathbf{e}'$ die Frequenz, der Wellenvektor und ein Einheitsvektor parallel zum elektrischen Feldvektor des einfallenden monochromatischen, linear polarisierten Lichtes. Die Intensität pro Frequenzintervall und pro Raumwinkelement des durch Fluktuationen von $\mathbf{a}$ verursachten Streulichtes mit des Frequenz ω , welches in die durch den Wellenvektor $\mathbf{k}$ festgelegte Richtung gestreut wird und welches parallel zum Einheitsvektor $\mathbf{e}$ polarisiert ist, ist proportional zu

$$I = \overline{\mathbf{e}\mathbf{e}'} : \mathbb{S}(\omega - \omega', \mathbf{k} - \mathbf{k}') : \overline{\mathbf{e}\mathbf{e}'}. \quad (4.4)$$

Bei Abwesenheit äußerer Felder und bei Vernachlässigung der (für die Strömungsdoppelbrechung wichtigen) Kopplung zwischen den Tensorpolarisation $\mathbf{a}$ und dem Reibungsdrucktensor, sind die Tensoren $\mathbb{A}$ und $\mathbb{S}$ isotrop, d. h. es gilt

$$\mathbb{A}(t, \mathbf{k}) = A(t, \mathbf{k}) \Delta, \quad (4.5)$$

$$\mathbb{S}(\omega, \mathbf{k}) = S(\omega, \mathbf{k}) \Delta, \quad (4.6)$$

wobei A und S skalare Funktionen sind. Wegen der Definition des isotropen Tensors Δ siehe (3.7).

Ist Beziehung (4.6) erfüllt, so reduziert sich (4.4) auf

$$I = \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{6} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}')^2 \right] S(\omega - \omega', \mathbf{k} - \mathbf{k}'). \quad (4.7)$$

Wie hieraus ersichtlich, geben die Anisotropie-Fluktuationen auch einen Beitrag zum polarisierten Spektrum ($\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'$); dieser ist jedoch sehr klein im Vergleich mit der durch die isotropen Fluktuationen (im wesentlichen

Dichteschwankungen) hervorgerufenen Streuung. Für das depolarisierte Spektrum, zu dem die skalaren Fluktuationen nichts beitragen, ist in (4.4) bzw. (4.8) $\mathbf{e} \perp \mathbf{e}'$ zu nehmen.

Das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie kann gemäß (4.1–4) berechnet werden, wenn das zeitliche Verhalten der Tensorpolarisation bekannt ist. Dieses kann aus Transport-Relaxationsgleichungen entnommen werden, die im folgenden Abschnitt abgeleitet werden sollen.

§ 5. Transport-Relaxations-Gleichungen

Die zur Berechnung des Spektrums der depolarisierten Rayleigh-Streuung benötigten Transport-Relaxations-Gleichungen können aus der Waldmann-Snider-Gleichung (Waldmann, 1957, 1958; Snider, 1960) mit Hilfe des Momentenverfahrens gewonnen werden.

a) Waldmann-Snider-Gleichung

Die Nicht-Gleichgewichts-Verteilungsfunktion f kann geschrieben werden als

$$f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) = f_0(\mathbf{p}, \mathbf{J}) [1 + \Phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J})], \quad (5.1)$$

wobei die Größe Φ die Abweichung von der Gleichgewichts-Verteilungsfunktion f_0 (siehe 2.14) charakterisiert. Die Größe Φ genügt der (linearisierten) Waldmann-Snider-Gleichung

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \Phi - \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}^{\text{int}}, \Phi] + \omega(\Phi) = 0. \quad (5.2)$$

In (5.2) ist $\mathbf{v} = m^{-1} \mathbf{p}$ die Teilchengeschwindigkeit und $\mathcal{H}^{\text{int}}$ ist der Hamilton-Operator eines freien Teilchens abzüglich der kinetischen Energie. Zum Beispiel ist für diamagnetische Moleküle mit einem rotationsmagnetischen Moment $\boldsymbol{\mu} = \gamma \hbar \mathbf{J}$ ($\gamma \hbar$ ist von der Größenordnung eines Kernmagnetons) in einem Magnetfeld $\mathbf{H} = H \mathbf{h}$ ($\mathbf{h}$ ist ein Einheitsvektor) $\mathcal{H}^{\text{int}}$ gegeben durch

$$\mathcal{H}^{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\hbar \omega_H \mathbf{h} \cdot \mathbf{J}, \quad (5.3)$$

wobei

$$\omega_H = \gamma H \quad (5.4)$$

die Präzessionsfrequenz ist.

Der 4. Term in (5.2), nämlich $\omega(\dots)$, bezeichnet den linearisierten Waldmann-Snider-Stoßterm, der den Zweierstoß-Streuamplituden-Operator und sein Adjungiertes enthält. In diesem Abschnitt wird nicht die

explizite Form dieses Stoß-Termes benötigt, sondern nur einige seiner allgemeinen Eigenschaften und deren Konsequenzen für „Stoßklammern“.

Zur physikalischen Bedeutung der einzelnen Terme von (5.2) ist noch zu bemerken, daß der 2., 3. und 4. Term die zeitliche Veränderungen der Verteilungsfunktion beschreiben, welche verursacht werden durch die „Strömung“ (freier Flug) der Moleküle, durch die von $\mathcal{H}^{\text{int}}$ erzeugte „innere Bewegung“ der Moleküle (z. B. Präzession von $\mathbf{J}$ im Magnetfeld), und durch die (Zweier-) Stöße der Moleküle untereinander.

b) Die speziellen Transport-Relaxations-Gleichungen

Um die zur Behandlung der Verbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie in Gasen von „hohem und mittlerem“ Druck benötigten Transport-Relaxations-Gleichungen zu erhalten, wird der folgende Ansatz für Φ gemacht (Hess, 1969 e, 1970)

$$\Phi = a_{\mu\nu}(t, \mathbf{x}) \Phi_{\mu\nu} + b_{\lambda, \mu\nu}(t, \mathbf{x}) \Psi_{\lambda, \mu\nu}, \quad (5.5)$$

Dabei ist $\Phi_{\mu\nu}$ durch (3.5) definiert und $\Psi_{\lambda, \mu\nu}$ ist gegeben durch

$$\Psi_{\lambda, \mu\nu} = \sqrt{\frac{m}{k_B T_0}} v_\lambda \Phi_{\mu\nu}. \quad (5.6)$$

Die Normierung wurde hierbei so gewählt, daß

$$\langle \Psi_{\lambda, \mu\nu} \Psi_{\lambda', \mu'\nu'} \rangle_0 = \delta_{\lambda\lambda'} \Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'} \quad (5.7)$$

gilt. Die Tensorpolarisation $a_{\mu\nu}$ wurde bereits in § 3 eingeführt: der Tensor 3. Stufe

$$b_{\lambda, \mu\nu} = \langle \Psi_{\lambda, \mu\nu} \rangle \quad (5.8)$$

ist der „Tensorpolarisations-Strom“.

Die gekoppelten Transport-Relaxationsgleichungen für $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ erhält man, indem man den Ansatz (5.5) in (5.2) einsetzt; sodann (5.2) mit $f_0 \Phi$ und $f_0 \Psi$ multipliziert, über d^3p integriert und die Spur „Tr“ ausführt. Unter Verwendung der Beziehungen (3.6), (5.7), von

$$\langle v_\lambda \Phi_{\mu\nu} \Psi_{\lambda', \mu'\nu'} \rangle_0 = \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \delta_{\lambda\lambda'} \Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'}, \quad (5.9)$$

sowie von

$$\langle \Phi_{\mu\nu} \omega(\Phi_{\mu'\nu'}) \rangle_0 = \omega_T \Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'} \quad (5.10)$$

und

$$\langle \Psi_{\lambda, \mu\nu} \omega(\Psi_{\lambda', \mu'\nu'}) \rangle_0 = \omega_K \delta_{\lambda\lambda'} \Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'} \quad (5.11)$$

erhält man, für den Fall $\mathcal{H}^{\text{int}} = 0$, folgendes Gleichungssystem:

$$\frac{\partial \mathbf{a}}{\partial t} + \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \nabla \cdot \mathbf{b} + \omega_T \mathbf{a} = 0, \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t} + \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \nabla \mathbf{a} + \omega_K \mathbf{b} = 0. \quad (5.13)$$

In (5.10, 11) wurde die „Isotropie“ des Stoßoperators benutzt. Die durch (5.10, 11) definierten „Relaxationskoeffizienten“ (Dimension: Zeit⁻¹) ω_T und ω_K der Tensor-Polarisation und ihres Stromes sind durch die folgenden „Stoßklammern“ gegeben, (in denen über die Carthesischen Indices verjüngt wird):

$$\omega_T = \frac{1}{5} \langle \Phi_{\mu\nu} \omega(\Phi_{\mu\nu}) \rangle_0, \quad (5.14)$$

$$\omega_K = \frac{1}{15} \langle \Psi_{\lambda,\mu\nu} \omega(\Psi_{\lambda,\mu\nu}) \rangle_0. \quad (5.15)$$

In (5.11) wurde ferner angenommen, daß die zu den 3 irreduziblen Anteilen des Tensors $\mathbf{b}$ gehörenden Relaxationskoeffizienten gleich sind („sphärische Approximation“; *Levi, McCourt*, 1968).

Da der Stoßoperator $\omega(\dots)$ positiv(semi)-definit ist, sind die diagonalen Stoßklammern (5.14) und (5.15) positiv. Eine durch Stöße bedingte Kopplung zwischen $\mathbf{a}$ und $\mathbf{b}$ in (5.12, 13) ist aus Paritätsgründen nicht möglich.

Effektive Wirkungsquerschnitte σ_T und σ_K können durch

$$\omega_T = n_0 v_0 \sigma_T; \quad \omega_K = n v_0 \sigma_K, \quad (5.16)$$

definiert werden, dabei ist n_0 die Teilchendichte und

$$v_0 = \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m_{12}}} \quad (5.17)$$

eine thermische Geschwindigkeit; $m_{12} = \frac{1}{2} m$ ist die reduzierte Masse.

§ 6. Linien-Verbreiterung

Zur Berechnung des Spektrums der depolarisierten Rayleigh-Linie wird zunächst angenommen, daß die Zeitableitung in (5.13) im Vergleich mit dem Relaxationsterm weggelassen werden darf. Diese Näherung führt auf eine Lorentz-Form der Spektrallinie und wird daher als „Lorentzsche Approximation“ bezeichnet. Sodann wird das Spektrum aus den vollen Gl. (5.12, 13) berechnet und mit der Lorentzschen Approximation verglichen. Schließlich wird noch die Dopplerverbreiterung behandelt.

a) Lorentzsche Linienform, Stoß- und Diffusionsverbreiterung

Wird in (5.13) $\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{b}$ vernachlässigt, so erhält man

$$\mathbf{b} = - \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \omega_K^{-1} \nabla \mathbf{a}. \quad (6.1)$$

Somit ergibt sich die folgende Gleichung für die Tensorpolarisation:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) - D_T \Delta \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) + \omega_T \mathbf{a}(t, \mathbf{x}) = 0. \quad (6.2)$$

Hier wurde der Diffusionskoeffizient für die Tensorpolarisation

$$D_T = \frac{k_B T_0}{m \omega_K} \quad (6.3)$$

eingeführt und Δ ist der Laplace-Operator. Im allgemeinen ist D_T verschieden vom Selbst-Diffusionskoeffizienten. Eine räumliche Fourier-Transformation von (6.2) führt auf

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) + (k^2 D_T + \omega_T) \tilde{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = 0. \quad (6.4)$$

Hieraus ergibt sich $\tilde{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = A(t, \mathbf{k}) \tilde{\mathbf{a}}(0, \mathbf{k})$ mit

$$A(t, \mathbf{k}) = \exp \{ -(\omega_T + k^2 D_T) t \} \quad (6.5)$$

für $t > 0$.

Aus (6.5) erhält man gemäß (4.3) die folgende Lorentz-Kurve S_L für das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie:

$$S_L(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\pi} \frac{\omega_T + k^2 D_T}{\omega^2 + (\omega_T + k^2 D_T)^2}. \quad (6.6)$$

Die halbe Breite bei halber Maximalhöhe dieser Kurve ist

$$(\Delta \omega)_{\frac{1}{2}} = \omega_T + k^2 D_T. \quad (6.7)$$

Die Linienbreite wird also durch zwei additive Beiträge bestimmt: 1. durch die „Stoß“- oder „Druck-Verbreiterung“, welche durch den Relaxationskoeffizienten $\omega_T \propto n_0$ charakterisiert wird und 2. durch die „Diffusions-Verbreiterung“, welche durch $k^2 D_T \propto n_0^{-1}$ bestimmt ist. Der zweite Beitrag hängt vom Streuwinkel χ zwischen den Wellenvektoren $\mathbf{k}_0$ und $\mathbf{k}_1$ des einfallenden Lichtes und des gemessenen Streulichtes ab. Da $k_0^2 \approx k_1^2$ ist, hat man

$$k^2 = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0)^2 \approx k_0^2 2(1 - \cos \chi). \quad (6.8)$$

In Vorwärtsrichtung ($\chi = 0, k = 0$) verschwindet die Diffusionsverbreiterung. Der anschauliche Grund hierfür ist, daß die bei einem bewegten, Licht streuenden, d. h. absorbierenden und anschließend emittierenden Molekül auftretenden Dopplerverschiebungen sich gerade kompensieren, wenn die Reemission in Vorwärtsrichtung erfolgt.

Die relative Bedeutung der Diffusionsverbreiterung verglichen mit der Stoßverbreiterung kann durch das Verhältnis

$$\xi = \omega_T^{-1} k^2 D_T = \kappa^{-1} k^2 l^2 \quad (6.9)$$

charakterisiert werden. Dabei ist

$$l = \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \omega_K^{-1} \quad (6.10)$$

die freie Weglänge des Stromes der Tensorpolarisation und

$$\kappa = \omega_T / \omega_K \quad (6.11)$$

ist das Verhältnis der Relaxationskoeffizienten für die Tensorpolarisation und ihren Strom. Für die meisten Gase aus linearen Molekülen – mit Ausnahme der Wasserstoff-Isotope für die $\kappa \approx 0,1$ ist – ist κ von der Größenordnung 1. Da $k \approx \lambda^{-1}$ für Streuung unter 90° ist, kann die Diffusionsverbreiterung gegenüber der Stoßverbreiterung vernachlässigt werden, wenn

$$(l/\lambda)^2 \ll \kappa \quad (6.12)$$

gilt, d. h. wenn der Gasdruck so hoch ist, daß die freie Weglänge der Moleküle klein ist im Vergleich zur Wellenlänge λ des Lichtes.

Es erscheint hier angebracht, einige der im Ansatz (5.5) und in der Verwendung der Gln. (5.12, 13) enthaltenen Approximationen zu diskutieren. In (5.12) wurde die durch Stöße verursachte Kopplung zwischen der Tensorpolarisation und dem Reibungsdrucktensor vernachlässigt, welche für den Senftleben-Beenakker-Effekt der Viskosität und die Strömungsdoppelbrechung von entscheidender Bedeutung ist. Diese Kopplung beeinflusst jedoch die Stoßverbreiterung um weniger als 1 % und ist in diesem Zusammenhang vernachlässigbar. Ferner ist zu bemerken, daß Tensoren höherer Stufe, d. h. Terme von der Art $a_{\lambda\kappa, \mu\nu} \langle v_\lambda v_\kappa \Phi_{\mu\nu} \rangle$ in (5.5) nicht berücksichtigt wurden. Nimmt man einen solchen Term mit, so erhält man 3 gekoppelte Transport-Relaxations-Gleichungen anstelle von (5.12, 13) welche schließlich zu einer Linienbreite der Form

$$(\Delta\omega)_{\frac{1}{2}} = \omega_K [\kappa + (l/\lambda)^2 + \dots (l/\lambda)^4]$$

anstatt von (6.7) führen. Somit ist (6.7) also nur für kleine Werte von $(l/\lambda)^2$ gültig, so daß Terme der Ordnung $(l/\lambda)^4$ vernachlässigt werden

dürfen. Übrigens, die Tatsache, daß (6.7) für $n_0 \rightarrow 0$ ($l/\lambda \rightarrow \infty$) eine unendlich große Linienbreite ergäbe, wohingegen jedoch die Breite für kleine Drucke endlich ist und durch die Dopplerverbreiterung bestimmt wird, deutet auch klar darauf hin, daß (6.7) nicht mehr gültig sein kann, wenn die freie Weglänge l größer ist als die Wellenlänge λ des Lichtes. Experimentell wurde das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie bisher nur in dem Druckbereich untersucht, in dem die Stoßverbreiterung praktisch allein die Linienbreite bestimmt* ($l/\lambda \ll 1$). Für die Rotations-Raman-Streuung jedoch wurde die Diffusions-Verbreiterung bereits gemessen (Cooper et al., 1968 b).

b) Nicht-Lorentzsche Linienform

Benützt man die dimensionslose Frequenzvariable

$$\Omega = \omega/k \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} \quad (6.13)$$

und führt die Spektralfunktion $S(\Omega)$ durch

$$S(\Omega) d\Omega = S(\omega) d\omega \quad (6.14)$$

ein, so kann die Spektralfunktion, die man aus den vollen Gln. (5.12, 13) (d. h. ohne die Näherung (6.1)) berechnet, geschrieben werden als

$$\pi S(\Omega) = \frac{\kappa y + y^{-1} + \kappa y^{-1} \Omega^2}{\Omega^2 [(1 + \kappa^2) - 2y^{-2} + \Omega^2 y^{-2}] + (\kappa y + y^{-1})^2} \quad (6.15)$$

Dabei ist

$$y = \omega_K/k \sqrt{\frac{k_B T_0}{m}} = (kl)^{-1} \propto \lambda/l \quad (6.16)$$

eine dimensionslose Stoßfrequenz, die proportional ist zur Teilchendichte des Gases. Der Gültigkeitsbereich von (6.15) ist auf $y \gtrsim 2$ begrenzt.

Die Lorentzsche Funktion (6.6) ist äquivalent zu

$$\pi S_L(\Omega) = \frac{\kappa y + y^{-1}}{\Omega^2 + (\kappa y + y^{-1})^2} \quad (6.17)$$

Für einen Vergleich sind in Fig. 2 $\pi S(\Omega)$ und $\pi S_L(\Omega)$ für $\kappa = 0,1$ (entspricht etwa H_2); $y = 2$ und 10 dargestellt. Für $y = 2$ ist die Spektralfunktion (6.15) breiter als die Lorentzkurve (6.17) für kleine Ω und sie fällt schneller ab als (6.17) für große Ω .

Für praktische Zwecke sollte man wohl eher die Größe

$$\delta = [S(\Omega) - S_L(\Omega)]/S(0) \quad (6.18)$$

* Siehe Anmerkung auf Seite 174.

als $[S(\Omega) - S_L(\Omega)]/S(\Omega)$ zur Abschätzung der Abweichung von S_L von S benutzen. Eine numerische Berechnung zeigte, daß für $\kappa = 0,1, 0,5, 1,0, 1,5$, δ kleiner als 14%, 6% und 2% ist für $y = 2$, $y = 3$ und $y \geq 5$. Die Abweichung der Lorentzfunktion (6.17) von (6.15) ist also für $y > 5$ unbedeutend.

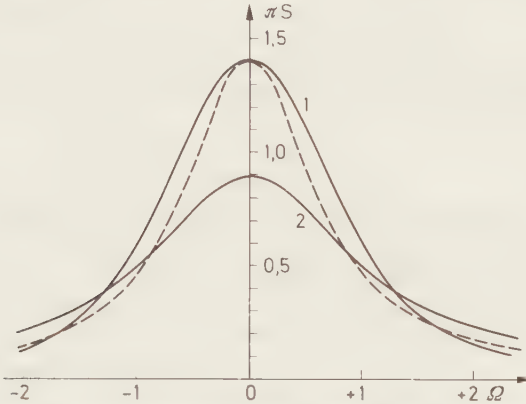


Fig. 2. Spektrum des depolarisierten Rayleigh-Streulichtes für $\kappa = \omega_T/\omega_K = 0,1$. Kurven 1 und 2 sind die graphische Darstellung der durch (6.15) gegebenen Funktion $\pi S(\Omega)$ für $y = 2$ und $y = 10$. Wegen der Definition von Ω und y siehe (6.13) und (6.16). Die gestrichelte Kurve ist die Lorentzsche Approximation $\pi S_L(\Omega)$ (siehe 6.17) zu Kurve 1. Die Lorentzkurve für $y = 10$ stimmt innerhalb der Zeichengenauigkeit mit Kurve 2 überein

Die Halbwertsbreite $(\Delta\omega)_{\frac{1}{2}}$ der Spektralfunktion (6.15) ist größer als die Lorentzsche Breite $\kappa y + y^{-1}$. Da die für $y \gg 1$ dominierende Stoßverbreiterung in beiden Fällen gleich ist, hängt der Unterschied der Halbwertsbreiten mit der Diffusionsverbreiterung zusammen. Wird also die Breite der Spektralfunktion (6.15) gemäß der Formel für die Lorentzbreite analysiert, so erhält man einen Diffusionskoeffizienten D_{eff} , der größer als D_T ist. Für große y nähert sich D_{eff}/D_T dem Wert $1 + \frac{\kappa}{1 + \kappa^2}$.

Aus Gründen der Vollständigkeit soll nun noch gezeigt werden, daß mit Hilfe des hier verwendeten Formalismus auch die wohlbekannte Dopplerverbreiterung behandelt werden kann.

c) Doppler-Verbreiterung

In einem stark verdünnten Gas, in dem die freie Weglänge l sehr viel größer ist als die Wellenlänge λ des Lichtes wird die Verbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie durch die Dopplerverbreiterung verursacht. Zu ihrer Behandlung kann man von der stoß-freien Boltzmann-Gleichung für die Fourier-Transformierte $\tilde{f}(t, \mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{J})$ der Verteilungs-

funktion $f(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J})$ ausgehen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{f}(t) + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \tilde{f}(t) = 0. \quad (6.19)$$

Die Lösung von (6.19) lautet

$$\tilde{f}(t, \mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} t} \tilde{f}(0, \mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{J}). \quad (6.20)$$

Für die Behandlung des Lichtstreuproblems hat man für die Anfangsverteilung zu setzen:

$$\tilde{f}(0, \mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{J}) = f_0(\mathbf{p}, \mathbf{J}) (1 + \tilde{\mathbf{a}}(0) : \Phi), \quad (6.21)$$

wobei die Gleichgewichtsverteilung f_0 durch (2.14) gegeben ist. Multipliziert man nun (6.21) mit Φ , integriert über $d^3 p$ und bildet die Spur über die inneren Quantenzahlen, so erhält man

$$\tilde{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = A(t, \mathbf{k}) \tilde{\mathbf{a}}(0)$$

mit

$$A(t, \mathbf{k}) = \exp \left\{ -\frac{k_B T_0}{2m} k^2 t^2 \right\}. \quad (6.22)$$

Die zugehörige Spektralfunktion (siehe 4.3) ist die Gaußsche Funktion

$$S_G(\omega, \mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\pi m}{2k_B T_0}} k^{-1} \exp \left\{ -\frac{m}{2k_B T_0} \frac{\omega^2}{k^2} \right\} \quad (6.23)$$

mit der „Dopplerbreite“ $\omega_{\text{Dop}} = \sqrt{\frac{2k_B T_0}{m}} k$.

In Abhängigkeit vom Druck können für die Verbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie, ähnlich wie bei Raman-Linien oder bei Emissions- und Absorptionslinien, zwei Grenzfälle unterschieden werden, nämlich die Stoßverbreiterung für „mittlere“ und hohe Drücke (freie Weglänge $l \ll$ Licht-Wellenlänge λ) und die Dopplerverbreiterung für sehr kleine Drücke ($l \gg \lambda$). Bei Transportvorgängen entsprechen die beiden Grenzfälle dem „hydrodynamischen Bereich“ ($l \ll L$: charakteristische Gefäßdimensionen) und dem „Knudsen-Bereich“ ($l \gg L$). Wird der Druck so gewählt, daß $l \lesssim \lambda$ gilt, so tritt zur Stoßverbreiterung die Diffusionsverbreiterung hinzu. Bei Transportvorgängen entspricht dies dem „Burnett-Bereich“ ($l \lesssim L$).

§ 7. Magnetische Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie

In diesem Abschnitt soll der Einfluß eines Magnetfeldes auf das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie diskutiert werden. Wir wollen uns dabei auf den Druckbereich beschränken, in dem alleine die

Stoßverbreiterung die Linienbreite bestimmt; d. h. der Strom der Tensorpolarisation kann vernachlässigt werden.

Bei Gegenwart eines äußeren konstanten Magnetfeldes ist der Kommutator-Term in der Waldmann-Snider-Gleichung mit $\mathcal{H}^{\text{int}}$ gegeben durch (5.3) zu berücksichtigen, um der Präzessionsbewegung der Rotationsdrehimpulse Rechnung zu tragen. Unter Verwendung der Formeln

$$\frac{1}{i} [J_\lambda, \overline{J_\mu J_\nu}] = -2 \square_{\mu\nu, \lambda, \mu' \nu'} \overline{J_{\mu'} J_{\nu'}} \quad (7.1)$$

und

$$\frac{1}{i} \langle \Phi_{\mu\nu} [J_\lambda, \Phi_{\mu' \nu'}] \rangle = 2 \square_{\mu\nu, \lambda, \mu' \nu'} \quad (7.2)$$

wobei der isotrope Tensor 5. Stufe $\square$ gegeben ist durch

$$\square_{\mu\nu, \lambda, \mu' \nu'} = \frac{1}{4} (\varepsilon_{\mu\lambda\mu'} \delta_{\nu\nu'} + \varepsilon_{\mu\lambda\nu'} \delta_{\nu\mu'} + \varepsilon_{\nu\lambda\mu'} \delta_{\mu\nu'} + \varepsilon_{\nu\lambda\nu'} \delta_{\mu\mu'}) \quad (7.3)$$

(wegen weiterer Eigenschaften von Tensoren dieses Typs siehe Hess, 1968 b) und $\Phi_{\mu\nu}$ durch (3.5), erhält man aus (5.2) die folgende Bewegungsgleichung für die Tensorpolarisation $\mathbf{a}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a} + \omega_H \mathbb{H} : \mathbf{a} + \omega_T \mathbf{a} = 0. \quad (7.4)$$

Der Tensor 4. Stufe $\mathbb{H}$ ist definiert durch

$$\mathbb{H}_{\mu\nu, \mu' \nu'} = 2h_\lambda \square_{\mu\nu, \lambda, \mu' \nu'}. \quad (7.5)$$

Gl. (6.4) beschreibt die Präzession der Tensorpolarisation bei Gegenwart eines Magnetfeldes und die gleichzeitige Relaxation; sie ist analog zur Blochschen Gleichung (Bloch, 1946), welche die Präzession und die Relaxation einer Vektorpolarisation beschreibt. In (6.4) wurde angenommen, daß das Magnetfeld den Stoßvorgang nicht beeinflusst und die geringe thermische Ausrichtung der Tensorpolarisation im Magnetfeld wurde vernachlässigt. Gleichungen von dem Typ (6.4) wurden von Fano (1964) ohne Relaxationsterm und in sphärischer Tensor-Notation angegeben.

Um die Konsequenzen von (7.4) für das Spektrum der depolarisierten Rayleigh-Linie zu untersuchen, sei zunächst bemerkt, daß der Tensor $\mathbb{H}$ der Hamilton-Cayley-Gleichung

$$\mathbb{H} : (\mathbb{H}^2 + \Delta) : (\mathbb{H}^2 + 4\Delta) = 0 \quad (7.6)$$

genügt (hier ist Δ der isotrope Tensor 3.7).

Dies ermöglicht Projektionsoperatoren $\mathbb{P}^{(m)}$, die ebenfalls Tensoren 4. Stufe sind, durch ($m, m' = 0, \pm 1, \pm 2$)

$$\mathbb{P}^{(m)} = \prod_{m' \neq m} \frac{\mathbb{H} - im' \Delta}{i(m - m')} \quad (7.7)$$

zu definieren. Diese Projektionsoperatoren haben die Eigenschaften

$$\mathbb{P}^{(m)} : \mathbb{P}^{(m')} = \delta_{mm'} \mathbb{P}^{(m)}; \sum_m \mathbb{P}^{(m)} = \mathbb{A}, \quad (7.8)$$

$$\mathbb{P}^{(m)} : \mathbb{H} = \mathbb{H} : \mathbb{P}^{(m)} = im \mathbb{P}^{(m)}, \quad (7.9)$$

$$\mathbb{P}^{(m)*} = \mathbb{P}^{(-m)}. \quad (7.10)$$

Die Tensorpolarisation kann in „Eigentensoren“ $\mathbf{a}^{(m)}$ zum Operator $\mathbb{H}$ zerlegt werden gemäß

$$\mathbf{a} = \sum_m \mathbf{a}^{(m)}; \quad \mathbf{a}^{(m)} = \mathbb{P}^{(m)} : \mathbf{a}. \quad (7.11)$$

Wegen (7.9) folgt aus (7.4)

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}^{(m)} + (im\omega_H + \omega_T) \mathbf{a}^{(m)} = 0. \quad (7.12)$$

Hieraus ergibt sich

$$\tilde{\mathbf{a}}(t, \mathbf{k}) = \mathbb{A}(t) : \tilde{\mathbf{a}}(0) \quad (7.13)$$

mit

$$\mathbb{A}(t) = \sum_{m=-2}^{+2} \exp\{-(im\omega_H + \omega_T)t\} \mathbb{P}^{(m)}. \quad (7.14)$$

Für das Spektrum erhält man aus (7.14) (siehe 4.4)

$$\pi \overline{e e'} : \mathbb{S}(\omega) : \overline{e e'} = \overline{e e'} : \overline{e e'} \sum_{m=-2}^{+2} C_m \frac{\omega_T}{(\omega - m\omega_H)^2 + \omega_T^2}. \quad (7.15)$$

Die depolarisierte Rayleigh-Linie spaltet also in 5 Linien auf, die um $m\omega_H$, $m = 0, \pm 1, \pm 2$ verschoben sind und die die Breite ω_T besitzen. Die relativen Intensitätskoeffizienten C_m hängen von den durch $\mathbf{e}$ und $\mathbf{e}'$ festgelegten Polarisations-Richtungen des einfallenden und des gestreuten Lichtes, sowie von der Richtung des Magnetfeldes ab; sie sind für $m = 0, \pm 1, \pm 2$ durch

$$\overline{e e'} : \overline{e e'} C_m = \overline{e e'} : \frac{1}{2} (\mathbb{P}^{(m)} + \mathbb{P}^{(-m)}) : \overline{e e'} \quad (7.16)$$

gegeben. Gemäß (7.8) ist $\sum_m C_m = 1$ und $C_m = C_{-m}$. Für $\mathbf{e} \perp \mathbf{e}'$ (depolarisiertes Spektrum) findet man, unter Verwendung von (7.7)

$$C_0 = 3(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{h})^2, \quad (7.17)$$

$$C_1 = C_{-1} = \frac{1}{2} [(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h})^2 + (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{h})^2] - 2(\mathbf{e} \cdot \mathbf{h}) (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{h})^2, \quad (7.18)$$

$$C_2 = C_{-2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} C_0 - C_1. \quad (7.19)$$

Ist also $\mathbf{h}$ parallel zu einem der Vektoren $\mathbf{e}, \mathbf{e}'$ so wird $C_0 = C_2 = C_{-2} = 0$; $C_1 = C_{-1} = \frac{1}{2}$; ist $\mathbf{h}$ senkrecht zu beiden Vektoren $\mathbf{e}, \mathbf{e}'$, so wird $C_0 = C_1$

$C_{-1} = 0$; $C_2 = C_2 = \frac{1}{2}$; d. h. in beiden Fällen treten nur 2 der 5 Linien auf, und zwar sind diese um $\pm \omega_H$ bzw. um $\pm 2\omega_H$ gegenüber der Frequenz des einfallenden Lichtes verschoben. Die Intensitätsverhältnisse für verschiedene Magnetfeldrichtungen sind in Fig. 3 schematisch dargestellt.

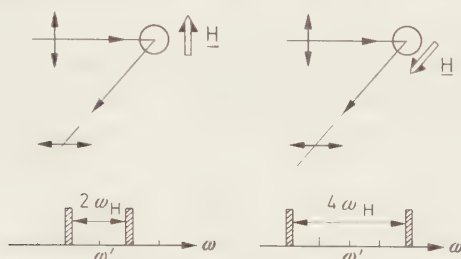


Fig. 3. Schematische Darstellung der magnetischen Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie für 2 verschiedene Richtungen des Magnetfeldes

Um die magnetische Aufspaltung, die maximal $4\omega_H$ beträgt, aufzulösen, muß sie natürlich größer sein als die Linienbreite. Für Gase wie H_2 , N_2 , CO_2 ist die Linienbreite $> 10^9 s^{-1}$ (Cooper et al., 1968). Da andererseits die rotations-magnetischen Momente von der Größenordnung eines Kernmagnetons sind, (Ramsey, 1940) sind Felder von etwa 100 kOe erforderlich. Die Verhältnisse liegen günstiger bei den paramagnetischen Molekülen O_2 und NO ; hier sollten Felder von etwa 10 kOe genügen.

Bei Magnetfeldern, die nicht stark genug sind um eine Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie zu bewirken, sollte sich eine „magnetische Verbreiterung“ bemerkbar machen.

Abschließend sei hier noch bemerkt, daß auch „innere“, molekulare Felder, wie sie bei paramagnetischen Molekülen vorhanden sind, zu einer Aufspaltung der depolarisierten Rayleigh-Linie führen können. Dieser Effekt ist inzwischen in Leiden (Cooper, Knaap, private Mitteilung) für O_2 gefunden worden, wo neben der unverschobenen Linie zwei um etwa ± 60 GHz verschobene Linien auftreten. Wegen der Theorie der Linienbreite dieser „spin-peaks“ siehe Hess u. Knaap (1970).

III. Doppelbrechung verursacht durch Strömungs- und Schallfelder

Zunächst sollen einige Bemerkungen zur phänomenologischen Beschreibung der genannten Doppelbrechungserscheinungen gemacht werden. Sodann werden aus der Waldmann-Snyder-Gleichung Transport-Relations-Gleichungen gewonnen, in denen die Kopplung zwischen

Tensorpolarisation und Reibungsdrucktensor berücksichtigt wird. Dies ermöglicht, den phänomenologischen Doppelbrechungskoeffizienten durch Stoßklammern auszudrücken und einen Vergleich mit dem Senftleben-Beenakker-Effekt der Viscosität anzustellen.

§ 8. Phänomenologische Beschreibung der durch ein Strömungs- oder Schallfeld verursachten Doppelbrechung

Die Strömungsdoppelbrechung kann phänomenologisch durch den Ansatz

$$\bar{\epsilon} = -2\beta \overline{V\langle v \rangle} \quad (8.1)$$

beschrieben werden. Dabei ist $\langle v \rangle = \langle v \rangle(t, x)$ die mittlere Teilchengeschwindigkeit der betrachteten Flüssigkeit oder des Gases und β ist ein phänomenologischer Koeffizient, der die Stärke der Kopplung zwischen $\bar{\epsilon}$ und dem Geschwindigkeits-Gradientenfeld $\overline{V\langle v \rangle}$ angibt. Die in der Literatur häufig benützte Maxwellsche Konstante M ist mit β verknüpft gemäß

$$\beta = M\eta, \quad (8.2)$$

wobei η die Viscosität ist.

Die physikalische Bedeutung des Koeffizienten β ergibt sich aus den folgenden Erläuterungen. Für eine spezielle mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$, die von x nur über $x \cdot \hat{g}$ abhängt, wobei $\hat{g}$ ein Einheitsvektor ist, gilt $V\langle v \rangle = \hat{g}\langle v \rangle'$, wobei der Strich die Ableitung nach $x \cdot \hat{g}$ bedeutet. Setzt man $\langle v \rangle' = G\hat{v}$, wobei $\hat{v}$ ein Einheitsvektor parallel zu $\langle v \rangle$ ist und G den „Betrag“ des Geschwindigkeitsgradienten angibt, so gilt:

$$\overline{V\langle v \rangle} = G\hat{g}\hat{v}. \quad (8.3)$$

Bei einer stationären Strömung ist – wegen $\text{div } \langle v \rangle = 0 - \hat{g} \perp \hat{v}$.

Zwei der Hauptsachen des dielektrischen Tensors sind parallel zu $e_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{v} \pm \hat{g})$, die dritte ist senkrecht zu der von $\hat{v}$ und $\hat{g}$ aufgespannten Ebene. Der Brechungsindex des parallel zu $e_{\pm}$ ($e_{\pm}$) linear polarisierten Lichtes möge mit $v_{\pm}$ ($v_{\pm}$) bezeichnet werden. Für die Differenz der Brechungsindizes $\delta v = v_{-} - v_{+}$ ergibt sich aus (8.1, 3)

$$\delta v = v_{-} - v_{+} = \beta G = M\eta G. \quad (8.4)$$

Eine Messung von δv ermöglicht also, bei bekanntem Geschwindigkeitsgradienten G , die Bestimmung von β .

Wegen Literatur zur Strömungsdoppelbrechung in Flüssigkeiten und kolloidalen Lösungen siehe z. B. Peterlin u. Stuart (1943) und Frenkel (1943). In Gasen ist die Strömungsdoppelbrechung bisher noch nicht beobachtet worden.

Die durch ein Schallfeld induzierte Doppelbrechung kann ebenfalls durch (8.1) beschrieben werden, wenn die Schallfrequenz klein ist gegen die Stoßfrequenz (welche in einem Gas von 1 atm, 300° K bei 10^9 s^{-1} liegt). Bei longitudinalen Schallwellen ist der Wellenvektor $\mathbf{k} = k\hat{\mathbf{k}}$ ($\hat{\mathbf{k}}$ Einheitsvektor) parallel zu $\langle \mathbf{v} \rangle$ und ebenso $\hat{\mathbf{g}}$. Eine der drei Hauptachsen des dielektrischen Tensors ist in diesem Fall parallel zu $\mathbf{k}$ und die beiden anderen liegen in der zu $\mathbf{k}$ senkrechten Ebene.

Für laufende ungedämpfte Schallwellen mit der Amplitude A_0 und der Frequenz ω kann man ansetzen: $\langle \mathbf{v} \rangle = A_0 \hat{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)$; damit wird

$$\overline{V\langle \mathbf{v} \rangle} = -A_0 k \overline{\hat{\mathbf{k}} \hat{\mathbf{k}}} \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t). \quad (8.5)$$

Für die Differenz $\delta v = v_{\parallel} - v_{\perp}$ der Brechungsindizes des parallel ($v_{\parallel}$) bzw. senkrecht ($v_{\perp}$) zu $\mathbf{k}$ linear polarisierten Lichtes ergibt sich

$$\delta v = v_{\parallel} - v_{\perp} = \beta A_0 k \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t). \quad (8.6)$$

Für eine stehende Schallwelle mit $\langle \mathbf{v} \rangle = A_0 \hat{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}) \cos \omega t$ erhält man analog

$$\delta v = \beta A_0 k \sin \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} \cos \omega t. \quad (8.7)$$

Ein Überblick über die Literatur zur Theorie der „akustischen“ Doppelbrechung in Flüssigkeiten und Lösungen ist von *Hilyard u. Jerrard* (1962) gegeben worden; wegen Meßverfahren siehe z. B. *Jerrard* (1964).

Da die Schallwelle dem Medium eine räumlich periodische Struktur aufprägt, tritt unter geeigneten Winkeln Braggsche Reflexion auf. Eine räumlich periodische Abhängigkeit von $\bar{\epsilon}$, wie sie durch (8.1) verursacht wird, führt zum Auftreten einer depolarisierten Komponente in der Braggschen Reflexion. Dies eng mit der akustischen Doppelbrechung verwandte Phänomen wurde von *Riley u. Klein* (1969) an Flüssigkeiten beobachtet.

Im Gegensatz zur Brillouin-Streuung (*May, Rawson, Welsch*, 1965; *Greytak, Benedek*, 1966) sind die beiden hier genannten Spielarten der Wechselwirkung von Licht mit Schallwellen bisher in Gasen noch nicht beobachtet worden.

Aufgabe der kinetischen Theorie ist es nun 1. den Ansatz (8.1) zu begründen und 2. den Koeffizienten β mit molekularen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen. Dies soll im nächsten Abschnitt geschehen.

§ 9. Kopplung zwischen Reibungsdrucktensor und Tensorpolarisation

Da für Gase aus linearen Molekülen der die Doppelbrechung bestimmende Anteil von $\bar{\epsilon}$ gemäß (3.9) proportional ist zur Tensorpolarisation der Rotationsdrehimpulse $\mathbf{a}$, ist zur Begründung von (8.1) die Kopp-

lung zwischen dem Reibungsdrucktensor $\mathbf{p}$ und der Tensorpolarisation $\mathbf{a}$ zu untersuchen.

Charakterisiert man den Nicht-Gleichgewichtszustand des Gases durch die makroskopischen Variablen p (skalärer Druck), $\langle \mathbf{v} \rangle$, $\mathbf{p}$ und $\mathbf{a}$ und berücksichtigt die entsprechenden Terme im Ansatz für die in (5.1) definierte Größe $\Phi(t, \mathbf{x}, \mathbf{p}, \mathbf{J})$, so erhält man (bei Abwesenheit äußerer Felder) durch Momentenbildung aus der Waldmann-Snider-Gleichung folgende Transport-Relaxations-Gleichungen für $\mathbf{p}$ und $\mathbf{a}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p} + 2p_0 \overline{\mathbf{V} \langle \mathbf{v} \rangle} + \omega_\eta \mathbf{p} + \sqrt{2} p_0 \omega_{\eta T} \mathbf{a} = 0, \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a} + \frac{1}{\sqrt{2} p_0} \omega_{\eta T} \mathbf{p} + \omega_T \mathbf{a} = 0. \quad (9.2)$$

Dabei ist $p_0 = n_0 k T_0$ der Gleichgewichtsdruck. Der Relaxationskoeffizient ω_T der Tensorpolarisation wurde bereits durch (5.4) definiert; der Relaxationskoeffizient ω_η des Reibungsdrucktensors ist durch

$$\omega_\eta = \frac{2}{5} \langle \overline{V_\mu V_\nu} \omega(\overline{V_\mu V_\nu}) \rangle. \quad (9.3)$$

gegeben, wobei

$$\mathbf{V} = \sqrt{\frac{m}{2k_B T_0}} \mathbf{v} \quad (9.4)$$

eine dimensionslose Geschwindigkeitsvariable ist. Der nichtdiagonale Relaxationskoeffizient $\omega_{\eta T}$, welcher die Stärke der von den molekularen Stößen verursachten Kopplung zwischen $\mathbf{p}$ und $\mathbf{a}$ bestimmt, ist durch

$$\omega_{\eta T} = \frac{\sqrt{2}}{5} \langle \overline{V_\mu V_\nu} \omega(\Phi_{\mu\nu}) \rangle_0 = \frac{\sqrt{2}}{5} \langle \Phi_{\mu\nu} \omega(\overline{V_\mu V_\nu}) \rangle_0 \quad (9.5)$$

bestimmt; wegen $\Phi_{\mu\nu}$ siehe (3.5).

Bei Behandlung einer stationären Strömung können in (8.1, 2) die zeitlichen Ableitungen weggelassen werden. Dies gilt auch noch bei Anwesenheit von Schallwellen deren Frequenz ω klein ist im Vergleich zu ω_η und ω_T . Somit erhält man aus (9.1, 2)

$$\mathbf{a} = - \frac{\omega_{\eta T}}{\omega_T} \frac{1}{\sqrt{2} p_0} \mathbf{p} \quad (9.6)$$

und

$$\mathbf{p} = - 2\eta \overline{\mathbf{V} \langle \mathbf{v} \rangle} \quad (9.7)$$

wobei die Viscosität η gegeben ist durch

$$\eta = \frac{p_0}{\omega_\eta} (1 - A_\eta)^{-1}, \quad (9.8)$$

mit

$$A_\eta = \frac{(\omega_{\eta T})^2}{\omega_\eta \omega_T}. \quad (9.9)$$

Benützt man (3.9), (9.6, 7) und vergleicht mit dem Ansatz (8.1), so erhält man den gesuchten Zusammenhang zwischen β und den durch Stoßklammern definierten Relaxationskoeffizienten:

$$\beta = 2\pi n_0 (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \frac{1}{\sqrt{15}} \frac{\eta}{p_0} \left(\left\langle \frac{J^2}{J^2 - \frac{3}{4}} \right\rangle_0 \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\omega_{\eta T}}{\omega_T}. \quad (9.10)$$

Für konstante Temperatur ist β und damit die „Doppelbrechung“ (8.4, 6, 7) in einem Gas von „mittlerem Druck“ unabhängig vom Druck. Die durch Ausrichtung in äußeren elektrischen oder magnetischen Feldern erzeugte Doppelbrechung nimmt dagegen linear mit dem Druck zu.

Bei bekanntem $n_0 p_0^{-1} \eta$ und $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$ ermöglicht die Messung der von Strömungs- oder Schallfeldern erzeugten Doppelbrechung eine Bestimmung des Verhältnisses $\omega_{\eta T} / \omega_T$. Da der Relaxationskoeffizient ω_T aus der Breite der depolarisierten Rayleigh-Linie entnommen werden kann, ist es auch möglich $\omega_{\eta T}$ zu bestimmen. Um eine Vorstellung von der Größenordnung von $\omega_{\eta T} / \omega_T$ zu geben, sind einige Bemerkungen zum Senftleben-Beenakker-Effekt der Viscosität zu machen.

Bei Gegenwart eines äußeren Magnetfeldes ist in Gl. (9.2), wie in (6.4) der Präzessionsterm mit zu berücksichtigen. Ist das Magnetfeld so stark, daß $\omega_H \gg \omega_T$ gilt, d. h. daß viele Präzessionen zwischen zwei Stößen erfolgen, so wird die durch Stöße entstandene Tensorpolarisation wieder zerstört werden (mit Ausnahme der Komponente $\mathbf{h} \cdot \mathbf{a} \cdot \mathbf{h}$; $\mathbf{h}$ ist parallel zum Magnetfeld). Dies bewirkt, daß für $\omega_H / \omega_T \propto H / p \rightarrow \infty$ die Viscosität sich dem „isotropen“ Wert, wie er sich für $\mathbf{a} = 0$ ergäbe,

$$\eta_{\text{iso}} = \frac{p_0}{\omega_\eta} \quad (9.11)$$

nähert. Für die maximale Differenz $\Delta\eta$ zwischen den Werten der der Viscosität für $H \rightarrow \infty$ und $H = 0$ ergibt sich also

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{\eta_{\text{iso}} - \eta}{\eta} = -A_\eta < 0. \quad (9.12)$$

Für Gase wie N_2 und CO_2 liegt das aus Messungen des Senftleben-Beenakker-Effektes bestimmte A_η bei 10^{-2} bis 10^{-3} . Da für diese Gase

$\omega_T \approx \omega_\eta$ gilt, ist $|\omega_{\eta T}/\omega_T| \approx 10^{-1}$. Somit kann man für die Strömungsdoppelbrechung folgende Größenordnung der Differenz δv der Brechungsindizes abschätzen:

$$|\delta v| \approx 10^{-12} \quad (9.13)$$

für $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} \approx 10^{-24} \text{ cm}^3$, $n_0 \eta / p_0 \approx 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}$ und $G = 10^3 \text{ s}^{-1}$. Ein Effekt dieser Größenordnung sollte durchaus meßbar sein.

Es ist bemerkenswert, daß β und damit δv , im Gegensatz zu $\Delta \eta$, linear in $\omega_{\eta T}$ sind. Die Messung der Strömungsdoppelbrechung würde also, im Gegensatz zum Senftleben-Beenakker-Effekt, auch eine Bestimmung des Vorzeichens von $\omega_{\eta T}$ ermöglichen.

IV. Stoßklammern

In diesem Abschnitt wird zunächst der linearisierte Waldmann-Snider-Stoßterm explizit angegeben. Einige Eigenschaften der von ihm abgeleiteten Stoßklammern werden diskutiert. Sodann werden die in Teil II, III vorkommenden Relaxationskoeffizienten, insbesondere ihr Zusammenhang mit dem Streuamplituden-Operator, näher untersucht.

§ 10. Waldmann-Snider-Stoßterm, Stoßklammern

In einem Gas von „mittlerem“ Druck genügt es im Stoßterm der kinetischen Gleichung die Zweier-Stöße zu berücksichtigen. Im folgenden sollen die beiden stoßenden Teilchen mit „1“ und „2“ bezeichnet werden. Zerlegt man ihre Impulse p'_1 , p'_2 und p_1 , p_2 vor und nach dem Stoß in Schwerpunktsimpuls P und Relativ-Impulse p_{12} , p'_{12} gemäß

$$\begin{aligned} p_1 &= \frac{1}{2} P + p_{12}; & p_2 &= \frac{1}{2} P - p_{12} \\ p'_1 &= \frac{1}{2} P + p'_{12}; & p'_2 &= \frac{1}{2} P - p'_{12}, \end{aligned} \quad (10.1)$$

und verwendet die Abkürzungen

$$\Phi_i = \Phi(p_i, J_i); \quad \Phi'_i = \Phi(p'_i, J_i); \quad i = 1, 2, \quad (10.2)$$

so kann der linearisierte Waldmann-Snider-Stoßterm geschrieben werden (m_{12} : reduzierte Masse) (Waldmann, 1957; Snider, 1960)

$$\begin{aligned} \omega_1(\Phi) &= -\text{Tr}_2 \int d^3 p f_{02} \left\{ \int \frac{d^3 p'_{12}}{m_{12}^2} \bar{a}(p_{12}, p'_{12}) (\Phi'_1 + \Phi'_2) a^\dagger(p'_{12}, p_{12}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{h}{im_{12}} [a(p_{12}, p_{12}) (\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi_1 + \Phi_2) a^\dagger(p_{12}, p_{12})] \right\}. \end{aligned} \quad (10.3)$$

In (10.3) wird eine Operatorenschreibweise bezüglich der magnetischen und Rotations-Quantenzahlen benützt. Der Zweier-Stoß-Streuamplituden-Operator ist mit $a(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12})$ bezeichnet; wegen der Galilei-Invarianz hängt er nicht vom Schwerpunktsimpuls $\mathbf{P}$ ab. Der Operator $\bar{a}$ ist im wesentlichen der Streuamplituden-Operator multipliziert mit einer δ -Funktion bezüglich der Energie:

$$\begin{aligned} \bar{a}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) = & \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\tau}{h} \exp \left\{ \frac{i}{h} \left(\frac{p_{12}^2}{2m_{12}} + E(J_1^2) + E(J_2^2) \right) \right\} a(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) \cdot \\ & \cdot \exp \left\{ - \frac{i}{h} \left(\frac{p_{12}'^2}{2m_{12}} + E(J_1^2) + E(J_2^2) \right) \right\}. \end{aligned} \quad (10.4)$$

Mit Hilfe des optischen Theorems

$$\begin{aligned} \frac{h}{i} [a(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}_{12}) - a^\dagger(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}_{12})] &= m_{12}^{-1} \int d^3 \mathbf{p}'_{12} \bar{a}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) a^\dagger(\mathbf{p}'_{12}, \mathbf{p}_{12}) \\ &= m_{12}^{-1} \int d^3 \mathbf{p}'_{12} a^\dagger(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) \bar{a}(\mathbf{p}'_{12}, \mathbf{p}_{12}) \end{aligned} \quad (10.5)$$

kann der Stoßterm (10.3) — unter Fortlassung der Argumente von a und $\bar{a}$ — in eine zur Berechnung von Relaxationskoeffizienten handlichere Form gebracht werden (Hess, 1967):

$$\begin{aligned} \omega_1(\Phi) = & \text{Tr}_2 \int d^3 p_2 f_{02} \left\{ \int \frac{d^3 p'_{12}}{m_{12}^2} \frac{1}{2} [\bar{a}[a^\dagger(\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi'_1 + \Phi'_2) a^\dagger] \right. \\ & + [(\Phi_1 + \Phi_2) \bar{a} - \bar{a}(\Phi'_1 + \Phi'_2)] a^\dagger] \\ & \left. + \frac{h}{im_{12}} [\text{Re } a, (\Phi_1 + \Phi_2)] \right\}, \end{aligned} \quad (10.6)$$

wobei $\text{Re } a$ für $\frac{1}{2} (a(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}_{12}) + a^\dagger(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}_{12}))$ steht.

Die explizite Form der zu zwei Operatoren $\Phi = \Phi(p, \mathbf{J})$ und $\Psi = \Psi(p, \mathbf{J})$ gehörenden Stoßklammer $\langle \Phi \omega(\Psi) \rangle_0$ kann nun aus (10.3) bzw. (10.6) entnommen werden.

Die in II und III vorkommenden Relaxationskoeffizienten ω_T , ω_K und ω_η sind durch „diagonale“ Stoßklammern von der Form $\langle \Phi \omega(\Phi) \rangle_0$ gegeben. Speziell für diagonale Stoßklammern erhält man aus (10.6)

$$\langle \Phi \omega(\Phi) \rangle_0 = n_0^{-1} \text{Tr}_1 \text{Tr}_2 \int \int \int d^3 p_1 d^3 p_2 \frac{d^3 p'_{12}}{m_{12}^2} f_{01} f_{02} \quad (10.7)$$

$$\Phi_1 \bar{a}[a^\dagger(\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi'_1 + \Phi'_2) a^\dagger].$$

Der in III vorkommende nicht-diagonale Relaxationskoeffizient $\omega_{\eta T}$ ist durch eine Stoßklammer der Form $\langle \Phi \omega(\Psi) \rangle_0$ gegeben, wobei Ψ nur vom Impuls $\mathbf{p}$, aber nicht vom Drehimpulsoperator $\mathbf{J}$ abhängt. In diesem speziellen Fall erhält man aus (10.6)

$$\langle \Phi \omega(\Psi) \rangle_0 = n_0^{-1} \text{Tr}_1 \text{Tr}_2 \int \int \int d^3 p_1 d^3 p_2 \frac{d^3 p'_{12}}{m_{12}^2} f_{01} f_{02} \Phi_1 \delta(\Psi) \bar{a} a^\dagger, \quad (10.8)$$

mit der Abkürzung

$$\delta(\Psi) = \Psi_1 + \Psi_2 - \Psi'_1 - \Psi'_2. \quad (10.9)$$

In (10.7) und (10.8) kann die Beziehung

$$d^3 p_1 d^3 p_2 = d^3 P d^3 p_{12} \quad (10.10)$$

benützt und sodann die Integration über $\mathbf{P}$ bei vorgegebenen Φ und Ψ ausgeführt werden, da $\bar{a}$ und $a^\dagger$ nicht von $\mathbf{P}$ abhängen.

Aus Zweckmäßigkeitsgründen sollen nun (10.7, 8) in einer etwas anderen Form geschrieben werden. Dazu werden zunächst die dimensionslosen Impulsvariablen $\mathbf{V}$, $\gamma \mathbf{e}$, $\gamma \mathbf{e}'$ durch

$$\mathbf{P} = 2 \sqrt{m k_B T_0} \mathbf{V}, \quad (10.11)$$

$$\mathbf{p}_{12} = \sqrt{m k_B T_0} \gamma \mathbf{e}, \quad \mathbf{p}'_{12} = \sqrt{m k_B T_0} \gamma' \mathbf{e}', \quad (10.12)$$

wobei $\mathbf{e}$ und $\mathbf{e}'$ Einheitsvektoren sind, definiert. Dann gilt

$$\begin{aligned} n_0^{-1} f_{01} f_{02} d^3 p_1 d^3 p_2 \\ = n_0 \pi^{-3} e^{-\gamma^2} d^3 V e^{-\gamma'^2} d^3 V' d^2 e d^2 e' Q_0^{-2} \exp \left\{ - \frac{E(J_1^2) + E(J_2^2)}{k_B T_0} \right\} \end{aligned} \quad (10.13)$$

und

$$m_{12}^{-2} d^3 p'_{12} = \sqrt{2} \pi c_0 k_B T_0 \gamma' d\gamma'^2 d^2 e' \quad (10.14)$$

mit

$$c_0 = \sqrt{\frac{k_B T_0}{2\pi m_{12}}}. \quad (10.15)$$

Sodann wird der Streuamplituden-Operator für den „Reaktionskanal“ $j'_1, j'_2 \rightarrow j_1, j_2$ eingeführt:

$$a_{j_1 j_2, j'_1 j'_2}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) = P_{j_1} P_{j_2} a(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) P_{j'_1} P_{j'_2}; \quad (10.16)$$

wegen der Definition der Projektionsoperatoren P_j siehe (2.3). Unter Verwendung von

$$\begin{aligned} \bar{a}_{j_1 j_2, j'_1 j'_2}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) &= a_{j_1 j_2, j'_1 j'_2}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) \delta(\varepsilon) (k_B T_0)^{-1}, \\ \delta(\varepsilon) &= \delta(\gamma'^2 + \varepsilon_{j_1} + \varepsilon_{j_2} - \gamma'^2 - \varepsilon_{j'_1} - \varepsilon_{j'_2}), \end{aligned} \quad (10.17)$$

mit $\varepsilon_j = E_j/k_B T_0$ kann in (10.7) und (10.8) die Integration über $d\gamma^2$ ausgeführt werden. Somit erhält man

$$\langle \Phi \omega(\Phi) \rangle_0 = n_0 c_0 8\pi^{-\frac{1}{2}} \int d^3 V e^{-V^2} \{ \Phi_1 a [a^\dagger(\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi'_1 + \Phi'_2) a^\dagger] \} \quad (10.18)$$

mit

$$\{ \dots \} = \int_0^\infty d\gamma e^{-\gamma^2} \gamma^3 \frac{1}{4\pi} \iint d^2 e d^2 e' \sum_{\substack{j_1 j_2 \\ j'_1 j'_2}} \frac{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)}{Q_0^2} e^{-\varepsilon_{j_1} - \varepsilon_{j_2}} [\dots]_{j_1 j_2, j'_1 j'_2} \quad (10.19)$$

und

$$\begin{aligned} & [\Phi_1 a (a^\dagger(\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi'_1 + \Phi'_2) a^\dagger)]_{j_1 j_2, j'_1 j'_2} \\ &= \frac{\gamma'}{\gamma} \frac{\text{tr}_1 \text{tr}_2}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} \Phi_1 a_{j_1 j_2, j'_1 j'_2} (a_{j'_1 j'_2, j_1 j_2}^\dagger (\Phi_1 + \Phi_2) - (\Phi'_1 + \Phi'_2) a_{j_1 j_2, j'_1 j'_2}^\dagger) \end{aligned} \quad (10.20)$$

In (10.20) ist γ' , das ebenfalls in Φ'_1 , Φ'_2 , a und $a^\dagger$ vorkommt, nicht mehr eine unabhängige Variable, sondern durch den Energiesatz gemäß

$$\gamma'^2 = \gamma^2 + \varepsilon_{j_1} + \varepsilon_{j_2} - \varepsilon_{j'_1} - \varepsilon_{j'_2} \quad (10.21)$$

festgelegt. Da in (10.19) die Integration über γ von 0 bis ∞ läuft, ist die Streuamplitude gleich null zu setzen für jene Werte von γ , die nach (10.21) zu $\gamma'^2 < 0$ führen würden. Die Spur über magnetische Quantenzahlen ist mit „tr“ bezeichnet.

Analog zu (10.18) erhält man aus (10.8)

$$\langle \Phi \omega(\Psi) \rangle_0 = n_0 c_0 8\pi^{-\frac{1}{2}} \int d^3 V e^{-V^2} \{ \Phi_1 \delta(\Psi) a a^\dagger \}, \quad (10.22)$$

wobei — falls auch Φ_1 nicht von $\mathbf{J}$ abhängt — der zu (10.20) analoge Ausdruck gegeben ist durch

$$\Phi_1 \delta(\Psi) \sigma(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12} | j_1 j_2, j'_1 j'_2) \quad (10.23)$$

mit dem (differentiellen) „Wirkungsquerschnitt“

$$\begin{aligned} & \sigma(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12} | j_1 j_2, j'_1 j'_2) \\ &= \frac{\gamma'}{\gamma} \frac{\text{tr}_1 \text{tr}_2}{(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)} a_{j_1 j_2, j'_1 j'_2}(\mathbf{p}_{12}, \mathbf{p}'_{12}) a_{j'_1 j'_2, j_1 j_2}^\dagger(\mathbf{p}'_{12}, \mathbf{p}_{12}) \end{aligned} \quad (10.24)$$

für den Reaktionskanal $j'_1, j'_2 \rightarrow j_1, j_2$.

Nach diesen Vorbereitungen sollen im nächsten Abschnitt die interessierenden Relaxationskoeffizienten durch „geschweifte Klammer-Ausdrücke“ angegeben werden.

§ 11. Relaxationskoeffizienten, effektive Wirkungsquerschnitte

Relaxationskoeffizienten für Teilchen mit Spin sind von Hess u. Waldmann (1968) untersucht worden, wegen der Behandlung von ω_T und ω_K siehe Hess (1970). Die im Zusammenhang mit dem Senftleben-Beenakker-Effekt auftretenden Stoßklammern, sind auch von McCourt u. Snider (1967 a, b) diskutiert worden. Relaxationskoeffizienten für Gasgemische wurden von Raum (1968) und Köhler (1970) behandelt.

a) Relaxationskoeffizient des Reibungsdrucktensors ω_η

Der gemäß (9.3) definierte „klassische Relaxationskoeffizient ω_η bestimmt in erster Näherung diese Viskosität des Gases (siehe 9.11). Analog zu (5.16) kann der effektive Wirkungsquerschnitt σ_η durch

$$\omega_\eta = n_0 v_0 \sigma_\eta \quad (11.1)$$

eingeführt werden, wobei $v_0 = \sqrt{\frac{8k_B T_0}{\pi m_{12}}} = 4c_0$ gesetzt wird. Unter Verwendung von (10.8) und (wegen V siehe (9.4))

$$\delta(\overline{V V}) = \gamma^2 \overline{e e} - \gamma'^2 \overline{e' e'}, \quad (11.2)$$

erhält man, nach Ausführung der Integration über den Schwerpunktsimpuls,

$$\sigma_\eta = \frac{2}{5} \{ \gamma^2 (\gamma^2 - \gamma'^2 \cos^2 \vartheta) a a^\dagger \}. \quad (11.3)$$

In (11.3) ist der Winkel ϑ festgelegt durch $\cos \vartheta = e \cdot e'$.

Die geschweifte Klammer in (11.3) enthält den differentiellen Wirkungsquerschnitt (10.24). Speziell für Teilchen ohne innere Freiheitsgrade reduziert sich (11.3), wenn das Modell der harten Kugeln benützt wird, auf $\sigma_\eta = \frac{4}{5} \pi d^2$, wobei d der Kugeldurchmesser ist. In diesem Falle ist also σ_η ungefähr gleich dem geometrischen Wirkungsquerschnitt πd^2 .

b) „Kopplungsrelaxationskoeffizient“ $\omega_{\eta T}$

Der durch (9.5) definierte Relaxationskoeffizient $\omega_{\eta T}$ charakterisiert die Stärke der Kopplung zwischen dem Reibungsdrucktensor und der Tensorpolarisation. Wird durch

$$\omega_{\eta T} = n_0 v_0 \sigma_{\eta T} \quad (11.4)$$

der effektive Wirkungsquerschnitt $\sigma_{\eta T}$ eingeführt, so erhält man analog zu (11.3):

$$\sigma_{\eta T} = \frac{2}{5} \sqrt{2} \{ (\gamma^2 \overline{e e} - \gamma'^2 \overline{e' e'}) : \Phi_1 a a^\dagger \} \quad (11.5)$$

oder

$$\sigma_{\eta T} = \frac{2}{5} \sqrt{2} \frac{1}{2} \{ \gamma^2 \overline{ee} : a[a^\dagger, (\Phi_1 + \Phi_2)] \}. \quad (11.6)$$

Wegen Φ siehe (3.5). Die Gleichheit der Ausdrücke (11.5) und (11.6) setzt die Zeitumkehrinvarianz des Streuamplituden-Operators voraus. Aus (11.6) ist sofort abzulesen, daß $\sigma_{\eta T}$ verschwindet falls $a^\dagger$ mit $\Phi_1 + \Phi_2$ kommutiert. Dies ist jedoch nur der Fall für eine sphärische Streuamplitude, die vorläge, wenn das Wechselwirkungspotential rein „sphärisch“ wäre, d. h. wenn die Wechselwirkungsenergie nur vom Abstand, aber nicht von der Orientierung der Moleküle abhängen würde. Tatsächlich enthält jedoch das molekulare Wechselwirkungspotential und damit die Streuamplitude einen nicht-sphärischen Anteil; somit ist i. a. $\omega_{\eta T} \neq 0$. Wegen weiterer Diskussionen zur nicht-sphärischen Streuamplitude siehe *Hess, Köhler* (1968) und *Köhler, Hess, Waldmann* (1970).

Der in der geschweiften Klammer in (11.5) vorkommende Ausdruck (siehe 10.20)

$$\text{tr}_1 \text{tr}_2 (\Phi_1 a_{j_1 j_2, j_1 j_2} a_{j_1 j_2, j_1 j_2}^\dagger) \quad (11.7)$$

ist ein Maß für die im „Ausgangskanal“ j_1, j_2 entstandene Tensorpolarisation der Teilchen „1“ wenn zwei unpolarisierte Teilchenstrahlen mit Molekülen in den Anfangszuständen j_1' und j_2' gestreut wurden (*Köhler, Hess, Waldmann*, 1970). Es erscheint deshalb angebracht, $\sigma_{\eta T}$ als einen effektiven „Orientierungs“-Wirkungsquerschnitt zu bezeichnen.

Ferner kann gezeigt werden (*Köhler, Hess, Waldmann*, 1970), daß die Größe (11.7) – dank der Zeitumkehrinvarianz der Streuamplitude – in Zusammenhang gebracht werden kann mit der Differenz zwischen den (differentiellen) Wirkungsquerschnitten für die Streuung eines tensorpolarisierten Molekularstrahls an einem unpolarisierten und für Streuung zweier unpolarisierter Strahlen. Experimente dieser Art, wobei allerdings nicht die Winkelabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte untersucht wurde, sind bereits ausgeführt worden (*Bennewitz et al.*, 1964, 1969; *Toennies* 1965).

c) Relaxationskoeffizient der Tensorpolarisation ω_T

Der Relaxationskoeffizient ω_T ist durch (5.14) definiert. Für den zugehörigen effektiven Wirkungsquerschnitt σ_T ergibt sich:

$$\sigma_T = \frac{2}{5} \{ \Phi_1 : a[a^\dagger, (\Phi_1 + \Phi_2)] \}. \quad (11.8)$$

Genau wie $\sigma_{\eta T}$ verschwindet σ_T für eine (rein sphärische) Streuamplitude, welche mit $\Phi_1 + \Phi_2$ kommutiert. Insbesondere tragen zu (11.8) nur jene Stöße bei, bei denen die Richtungen der Rotationsdrehimpulse der Moleküle geändert werden.

Da ω_T angibt, wie schnell eine zu einer Anfangszeit beliebig vorgegebene Tensorpolarisation (molekulare Orientierung) sich auf einen Gleichgewichtswert (der bei Abwesenheit äußerer Felder null ist) einstellt, ist wohl für σ_T die Bezeichnung „effektiver Reorientierungs-Querschnitt“ angebracht.

d) *Relaxationskoeffizient des Stromes der Tensorpolarisation ω_K*

Der Relaxationskoeffizient ω_K wurde durch (5.15) definiert. Nach Ausführung der Integration über den Schwerpunktsimpuls ergibt sich (Hess, 1970)

$$\omega_K = \frac{1}{2} \omega_T + n_0 c_0 \frac{8}{15} \{ \Phi_1 : a [a^\dagger (\Phi_1 - \Phi_2) \gamma^2 - (\Phi_1 - \Phi_2) a^\dagger \gamma \gamma' \cos \vartheta] \} . \quad (11.9)$$

Unter Verwendung von $\Phi_1 a^\dagger = a^\dagger \Phi_1 - [a^\dagger, \Phi_1]$ und $\Phi : \Phi = 5$ erhält man, falls der Bruchteil der Moleküle im nullten Rotationszustand vernachlässigbar klein ist,

$$\omega_K = \frac{1}{2} \omega_T + \omega_D + \tilde{\omega}_K . \quad (11.10)$$

Dabei ist der Relaxationskoeffizient

$$\omega_D = n_0 c_0 \frac{8}{3} \{ (\gamma^2 - \gamma \gamma' \cos \vartheta) a a^\dagger \} \quad (11.11)$$

mit dem Selbst-Diffusionskoeffizienten D_{self} verknüpft gemäß

$$D_{\text{self}} = \frac{k_B T_0}{m \omega_D} , \quad (11.12)$$

und $\tilde{\omega}_K$ ist durch

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_K = & -n_0 c_0 \frac{8}{15} \{ \Phi_1 : a [a^\dagger \Phi_2 \gamma^2 - \Phi_2 a^\dagger \gamma \gamma' \cos \vartheta] \\ & - \Phi_1 : a [a^\dagger, \Phi_1] \gamma \gamma' \cos \vartheta \} \end{aligned} \quad (11.13)$$

gegeben. Für eine rein sphärische Streuamplitude verschwinden ω_T und $\tilde{\omega}_K$ und es gilt $\omega_K = \omega_D$. Tatsächlich ist jedoch $\omega_K \neq \omega_D$ zu erwarten. Dies bedeutet, daß der durch (6.3) definierte Diffusionskoeffizient D_T der Tensorpolarisation vom Selbst-Diffusionskoeffizienten (11.12) verschieden sein wird. Der effektive Wirkungsquerschnitt ω_K kann durch Vergleich von (5.16) mit (11.9–13) gewonnen werden.

Für eine weitergehende Berechnung der Relaxationskoeffizienten bzw. der effektiven Wirkungsquerschnitte wäre eine detailliertere Kenntnis des nicht-sphärischen Streuamplituden-Operators erforderlich.

Um eine Vorstellung von der Größenordnung der Relaxationskoeffizienten und der effektiven Wirkungsquerschnitte zu vermitteln, sind

Tabelle 1. Relaxations-Koeffizienten und effektive Wirkungsquerschnitte. Wegen der Definition von $R_{\dots}$ siehe (11.14). Die angegebenen Werte wurden aus Messungen bei Zimmertemperatur entnommen; die Werte von ω_{η} gelten für einen Druck von 1 atm

	ω_{η} (in 10^9 s^{-1})	σ_{η} (in 10^{-16} cm^2)	R_T		$ R_{\eta T} \cdot 10^2$	R_K
			LIS	SBE		
H ₂	11	18	0,04 ^a	0,06 ^c	0,1 ^c	
HD	10	18		0,15 ^d	1,7 ^d	0,8 ^e
N ₂	6	35	0,7 ^a	0,6 ^d	4,0 ^d	1,5 ^e
CO	6	35		0,9 ^d	5,8 ^d	1,5 ^e
CO ₂	7	52	1,3 ^b	1,3 ^d	7,9 ^d	

^a Cooper et al. (1968 a). — ^b Keijser et al. (1970). — ^c Korving et al. (1967 a). — ^d Korving (1970). — ^e Hermans et al. (1970).

in der Tab. 1 — für die Gase H₂, HD, N₂, CO, CO₂ — die aus den Viscositäten (Landolt-Börnstein, 5. Teil, a: Transport-Phänomene I, Berlin 1969) entnehmbaren Werte für ω_{η} (siehe 9.11) bei Zimmertemperatur und 1 atm und die zugehörigen σ_{η} angegeben. Ferner sind die Verhältnisse

$$R_{\dots} = \omega_{\dots} / \omega_{\eta} = \sigma_{\dots} / \sigma_{\eta} \tag{11.14}$$

aufgeführt, wobei „ $\dots$ “ für „ T “, „ ηT “ und „ K “ steht. Die Größe ω_T kann sowohl aus Lichtstreuexperimenten (LIS) (siehe 6.7) als auch aus Daten des Senftleben-Beenakker-Effektes (SBE) der Viscosität entnommen werden. Der Betrag von $\omega_{\eta T}$ ergibt sich bei Kenntnis von ω_{η} und ω_T aus Messungen des Senftleben-Beenakker-Effektes der Viscosität (siehe § 9); ω_K schließlich kann aus Messungen des Senftleben-Beenakker-Effektes der Wärmeleitfähigkeit gewonnen werden. Die aufgeführten Werte dürften auf etwa 10 % genau sein.

Bemerkenswert in dieser Tabelle ist der Unterschied in der Größenordnung der Werte von $|R_{\eta T}|$ für H₂ und für HD. Ein Vergleich der aus der Stoßverbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie und dem Senftleben-Beenakker-Effekt ermittelten Werte von σ_T bzw. R_T fällt, wie bereits Cooper et al., (1968 a) festgestellt haben, im Rahmen der Meßgenauigkeit befriedigend aus. Die Möglichkeit — in gewissen Fällen — σ_T mit Daten aus Kernspin-Relaxations-Messungen zu vergleichen ist von Korving et al. (1967 b), Cooper et al. (1968), Speight u. Armstrong (1969) und Hess (1970) diskutiert worden.

Meinem verehrten Lehrer Prof. Dr. L. Waldmann danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit und für viele nützliche Gespräche. Ein Teil dieser Untersuchungen ist am Kamerlingh Onnes Laboratorium der Universität Leiden durchgeführt worden; Prof. Dr. J. J. M. Beenakker und Dr. H. F. P. Knaap gilt mein Dank für die gewährte Gastfreundschaft und für anregende Diskussionen. Ferner danke ich Dr. V. G. Cooper, Dr. L. J. F. Hermans, Dipl.-Phys. W. E. Köhler, Dr. J. Korving, Dr. A. D. May und Dr. F. R. McCourt für hilfreiche Diskussionen. Den Autoren der in Tab. 1 unter b, d und e aufgeführten Arbeiten danke ich für die großzügig gewährte Erlaubnis, ihre experimentellen Daten vor der Veröffentlichung zu benützen.

Anmerkung bei der Korrektur: Neben der Stoßverbreiterung ist inzwischen auch die Diffusionsverbreiterung der depolarisierten Rayleigh-Linie gemessen worden (für die Gase CO_2 , OCS und CS_2); siehe *Keijser et al.* (1970).

Literatur

- Beenakker, J. J. M., Scoles, G., Knaap, H. F. P., Jonkman, R. M.*: Phys. Letters **2**, 5 (1962).
 — In: Festkörperprobleme, VIII (Ed. O. Madelung). Braunschweig: Vieweg 1968.
 — *McCourt, F. R.*: Ann. Rev. Phys. Chem. (1970) im Druck.
Bennewitz, H. G., Kramer, K. H., Paul, W., Toennies, J. P.: Z. Physik **177**, 84 (1964).
 — *Haerten, R., Müller, G.*: Z. Physik **226**, 139 (1969).
Bloch, F.: Phys. Rev. **94**, 460 (1946).
Boltzmann, L.: Wien Ber. **66**, 275 (1872).
Born, M.: Verhandl. DPG **1917**, 243; **1918**, 16.
Chapman, S.: Roy. Soc. London **216**, 279 (1916); **217**, 115 (1917).
 — *Cowling, T. G.*: Mathematical Theory of Non-Uniform Cases. Cambridge: University Press 1939.
Chen, F. M., Snider, R. F.: J. Chem. Phys. **46**, 3937 (1967); **48**, 3185 (1968); **50**, 4082 (1969).
Coope, J. A. R., McCourt, F. R., Moraal, H.: Chem. Phys. Letters **4**, 84 (1969).
Cooper, V. G., May, A. D., Hara, E. H., Knaap, H. F. P.: Phys. Letters **27 A**, 52 (1968 a);
 Can. J. Phys. **46**, 2019 (1968 b).
Cotton, A., Mouton, H.: Compt. Rend. **145**, 229, 870 (1907); Phys. Z. **12**, 953 (1911).
Einstein, A.: Ann. Phys. (Leipzig) **33**, 1275 (1910).
Enskog, D.: Diss. Uppsala 1917.
Fabelinskii, I. L.: Molecular Scattering of Light. New York: Plenum Press 1968.
Fano, U.: Phys. Rev. **133 B**, 828 (1964).
Frenkel, J.: Kinetic Theory of Liquids, 1943. New York: Dover 1955.
Gordon, R. G.: J. Chem. Phys. **44**, 3083 (1966).
Grad, H.: Commun. Pure Appl. Math. **2**, 257 (1949).
 — Handbuch d. Physik (Ed. S. Flügge). Berlin: Springer 1958, Bd. **12**.
Greytak, T., Benedek, G.: Phys. Rev. Letters **17**, 179 (1966).
Gross, E. P.: In: Lectures in Theoretical Physics, IXc. Ed. W. E. Brittin. New York: Gordon and Breach 1967.
Hermans, L. J. F., Koks, J. M., Hengeveld, A. F., Knaap, H. F. P.: Physica (1970) im Druck.
Hess, S.: Diplomarbeit, Erlangen 1964 (unveröffentlicht).
 — Z. Naturforsch. **22 a**, 1871 (1967 a).
 — Dissertation Erlangen (1967 b).
 — Z. Naturforsch. **23 a**, 898 (1968 a); **23 a**, 1095 (1968 b).
 — Phys. Letters **28 A**, 87 (1968 c).
 — Physica **42**, 633 (1969 a).
 — Phys. Letters **29 A**, 108 (1969 b).
 — Z. Naturforsch. **24 a**, 1675 (1969 c).
 — Phys. Letters **30 A**, 239 (1969 d).
 — Z. Naturforsch. **24 a**, 1852 (1969 e); **25 a**, 350 (1970).
 — *Knaap, H. F. P.*: Z. Naturforsch. (1970) in Vorbereitung.
Köhler, W. E.: Z. Naturforsch. **23 a**, 1903 (1968).
McCourt, F. R.: Physica **44**, 19 (1969).
 — Chem. Phys. Letters **5**, 53 (1970).
Waldmann, L.: Z. Naturforsch. **21 a**, 1529 (1966); **23 a**, 1893 (1968); **25 a** (1970) in Vorbereitung.
Hilyard, N. C., Jerrard, H. G.: J. Appl. Phys. **33**, 3470 (1962).
van Hove, L.: Phys. Rev. **95**, 249 (1954).

- Jerrard, H. G.: *Ultrasonics* **2**, 74 (1964).
- Kagan, Y., Maksinov, L.: *Soviet Phys. JETP* **24**, 1272 (1967).
- Keijser, R. A. J., Jansen, M., Cooper, V. G., Knaap, H. F. P.: *Physica* (1970) im Druck.
- Kerr, I.: *Phil. Mag.* **50**, 337 (1875).
- Köhler, W. E., Hess, S., Waldmann, L.: *Z. Naturforsch.* **25a**, 336 (1970).
- Komarov, L. J., Fisher, I. Z.: *Soviet Phys. JETP* **16**, 1358 (1963).
- Korving, J., Hulsman, H., Scoles, G., Knaap, H. F. P., Beenakker, J. J. M.: *Physica* **36**, 177 (1967a).
- Knaap, H. F. P., Gordon, R. G., Beenakker, J. J. M.: *Phys. Letters* **24A**, 755 (1967b).
- *Physica* (1970) im Druck.
- Landau, L. D., Lifshitz, L.: *Electrodynamics of Continuous Media*. London: Pergamon Press 1960.
- Levi, A. C., Beenakker, J. J. M.: *Phys. Letters* **25A**, 350 (1967).
- McCourt, F. R.: *Physica* **38**, 415 (1968).
- — Tip, A.: *Physica* **39**, 165 (1968).
- — Hajdu, J.: *Physica* **42**, 347 (1969a).
- — Beenakker, J. J. M.: *Physica* **42**, 363 (1969b).
- Lucas, M. R.: *Compt. Rend.* **206**, 827 (1938).
- Maxwell, J. C.: *Phil. Trans.* **157** (1866).
- *Scientific Papers*. Cambridge: University Press 1890; New York: Dover-Pub. 1965.
- *Proc. Roy. Soc. London (A)* **22**, 46 (1873).
- *Pogg. Ann. Physik* **151**, 151 (1874).
- May, A. D., Rawson, E. G., Welsh, H. L.: *Proc. Conf. on Physics of Quantum Electronics*. San Juan, Puerto Rico 1965. New York: McGraw-Hill 1966.
- McCourt, F. R.: *Dissertation University of British Columbia* 1966.
- Snider, R. F.: *J. Chem. Phys.* **41**, 3185 (1964); **43**, 2276 (1965); **46**, 2387 (1967a); **47**, 4117 (1967b).
- Moraal, H.: *Z. Naturforsch.* **24a**, 1687 (1969).
- McIntyre, D., Sengers, J. V.: In: *Physics of Simple Liquids*, (Ed. H. V. N. Temperley et al.). Amsterdam: North Holland 1968.
- Moraal, H., McCourt, F. R.: *Chem. Phys. Letters* **3**, 691 (1969).
- Onsager, L.: *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
- Pecora, R.: *J. Chem. Phys.* **40**, 1604 (1964).
- Peterlin, A., Stuart, H. A.: In: *Hand- und Jahrbuch d. Chem. Phys.* (Ed. Eucken-Wolf). **8**, 1 B (1943).
- Ramsey, N. F.: *Phys. Rev.* **58**, 226 (1940).
- Raum, H.: *Diplomarbeit*, Erlangen 1964 (unveröffentlicht).
- *Dissertation*, Erlangen 1968.
- Köhler, W. E.: *Z. Naturforsch.* **25a**, (1970) im Druck.
- Riley, W. A., Klein, W. R.: *J. Acoust. Soc. Am.* **45**, 587 (1969).
- Scott, G. G., Sturmer, H. W., Williamson, R. M.: *Phys. Rev.* **158**, 117 (1967).
- Senfleben, H.: *Physik. Z.* **31**, 822, 961 (1930).
- von Smoluchowski, M.: *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, 205 (1908).
- Snider, R. F.: *J. Chem. Phys.* **32**, 1051 (1960).
- Speight, P. A., Armstrong, R. L.: *Can. J. Phys.* **47**, 1475 (1969).
- Tip, A., Levi, A. C., McCourt, F. R.: *Physica* **40**, 435 (1968).
- Toennies, J. P.: *Z. Physik* **182**, 257 (1965).
- Waldmann, L.: *Z. Naturforsch.* **12a**, 660 (1957); **13a**, 609 (1958a).
- In: *Handbuch der Physik* (Ed. S. Flügge), Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1958b, Bd. 12.
- *Nuovo Cimento* **14**, 898 (1959).
- *Z. Naturforsch.* **15a**, 19 (1960).

- Waldmann, L.: In: Proc. Internat. Seminar on Transport Properties of Gases (Ed. J. Kestin and J. Ross). Providence, Rhode Island: Brown University 1964.
- In: Statistical Mechanics of Equilibrium and Non-Equilibrium, (Ed. J. Meixner). Amsterdam: North Holland 1965.
- Z. Naturforsch. **22a**, 1678 (1967).
- In: Fundamental Problems in Statistical Mechanics, II, (Ed. E. G. D. Cohen). Amsterdam: North Holland 1968.
- Hess, S.: Z. Naturforsch. **24a**, 2010 (1969).
- Kupatt, H. D.: Z. Naturforsch. **18a**, 86 (1963).
- Wang Chang, C. S., Uhlenbeck, G. E.: Eng. Res. Inst. Univ. Michigan Report CM 681 (1951).
- — de Boer, J.: In: Studies in Statistical Mechanics, II, (Ed. de Boer and Uhlenbeck). Amsterdam: North Holland 1964.

Dr. Siegfried Hess
Institut für Theoretische Physik
der Universität Erlangen-Nürnberg
D-8520 Erlangen, Glückstraße 6



SPRINGER-VERLAG
BERLIN · HEIDELBERG · NEW YORK

Springer Tracts in Modern Physics

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften

Editor: **G. Höhler**

Editorial Board: P. Falk-Vairant, S. Flügge, J. Hamilton, F. Hund,
H. Lehmann, E. A. Niekisch, W. Paul

Volume 51

With 38 figures
III, 120 pages. 1969
Cloth DM 38,—
US \$ 10,50

R. P. Godwin: Synchrotron Radiation as a Light Source. J. Schnakenberg: Electron-Phonon Interaction and Boltzmann Equation in Narrow-Band Semiconductors.

Volume 52

With 32 figures
VII, 214 pages. 1970
Cloth DM 58,—
US \$ 16.00

Weak Interactions. Invited Papers presented at the second international Summer School for Theoretical Physics, University of Karlsruhe (July 14—August 1, 1969)

Volume 53

With 9 figures
112 pages. 1970
Cloth DM 38,—
US \$ 10.50

G. von Gehlen: Weak Interactions at High Energies. A. O. Barut: On the S-Matrix Theory of Weak Interactions. H. Primakoff: Weak Interactions in Nuclear Physics. R. Gatto: Cabibbo Angle and $SU_3 \times SU_3$ Breaking.